THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY
547
H72t3

Return this book on or before the
Latest Date stamped below.

University of Illinois Library

JUN 26 1957
JUL 3 1957
JUL 22 1957

L161—H41

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE

à l'usage des Universités

PAR

A. F. HOLLEMAN

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ D'AMSTERDAM

TROISIÈME ÉDITION FRANÇAISE

TRANSCRITE PAR

Marcel BERNHEIM

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

EX-PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Revue et augmentée par l'Auteur

AVEC UNE PRÉFACE DE

A. HALLER

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

PARIS

ALBIN MICHEL, Éditeur

22, Rue Huyghens

—

1920

H7233

UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY-CHEMISTRY

PRÉFACE

Les bons traités élémentaires de chimie organique ne manquent pas en France.

La traduction et la publication, dans notre langue, d'ouvrages étrangers, pourront donc sembler superflues, voire même inutiles à certains esprits.

Tel n'est cependant pas notre avis.

Sans doute, quand il s'agit d'une science positive et expérimentale, comme l'est celle qui fait l'objet de ce volume, les faits et les phénomènes se suffisent à eux-mêmes pour lui donner de l'intérêt, quelle que soit la langue dans laquelle ils sont décrits ou exposés.

Mais si les faits et phénomènes bien observés ne sont pas sujets à variations d'un pays à un autre, il n'en est pas moins vrai qu'ils peuvent comporter dans leur description et leur coordination des modalités différentes.

Toute œuvre reflète, en effet, dans une certaine mesure, l'esprit du milieu dans lequel elle a été conçue et de l'époque à laquelle elle a été élaborée.

Il est donc bon et utile que notre jeunesse ait à sa portée des œuvres d'origine différente et que, tout en s'instruisant et se documentant, elle puisse faire des comparaisons et exercer son sens critique.

Le petit traité de M. Holleman conçu en 1898, en est à sa 16e édition. Ce succès prouve surabondamment que l'ouvrage possède les qualités maîtresses requises par tous ceux qui débutent dans la science organique.

Choix judicieux et enchaînement méthodique des faits exposés, description sommaire, avec figures à l'appui, de quelques préparations industrielles typiques, le tout émaillé de quelques théories physico-chimiques avec courbes de transformation, de solubilité, de fusion, etc., telle est la conception qui a présidé à la rédaction de ce volume. Nous sommes certain que les réelles qualités de clarté et de sobriété que possède ce traité, qualités scrupuleusement respectées par le traducteur, seront appréciées à leur valeur par notre jeunesse studieuse et que son succès est assuré.

A. HALLER.

460993

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES

Pages.

Introduction 1
Analyse qualitative et quantitative des composés organiques 4
Détermination du poids moléculaire 12
L'élément carbone 19
La valence 20
Opérations chimiques 20
Division de la chimie organique 34

PREMIÈRE PARTIE

Corps gras.

(Composés aliphatiques).

Hydrocarbures saturés 35
Séries homologues 40
Isomérie et structure 42
Chaînes de carbone 46
Nombre d'isomères possibles 47
Propriétés physiques des composés isomères 48
Alcools, $C^nH^{2n+2}O$. — Modes de formation et constitution 49
Nomenclature et Isomérie 51
Propriétés générales des alcools 53
Alcool méthylique 54
— éthylique 55
Alcools propyliques 58
— butyliques 60
— amyliques 61
— supérieurs 65
Alcoolates 66
Dérivés halogénés des carbures saturés, éthers-sels, éthers-oxydes . . 66
Dérivés halogénés des carbures saturés 67
Ether-sels dérivés d'autres acides minéraux 70
Ethers-oxydes 72
Radicaux-alcooliques combinés au soufre 75
Mercaptans ou sulfhydrates d'alcoyles, thioalcools 76
Thioéthers ou éthers-sulfurés 77
Acides sulfoniques 78
Radicaux alcooliques combinés à l'azote 79
I. Amines 79
II. Dérivés nitrés 85

Pages.
Radicaux alcooliques combinés au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine et au bismuth . . . 88
Phosphines. . . . 88
Arsines . . . 89
Radicaux alcooliques combinés aux éléments du groupe du carbone. . 90
Radicaux alcooliques combinés à des métaux . . . 91
Nitriles et isonitriles . . . 92
Carbylamines. (Isonitriles) . . . 94
Nitriles. . . . 94
Acides, $C^nH^{2n}O^2$ . . . 95
Acide formique, H.COOH. . . . 99
Acide acétique, $C^2H^4O^2$. . . . 101
Acide butyrique, $C^4H^8O^2$ . . . 103
Acides gras supérieurs, $C^nH^{2n}O^2$ . . . 105
Dissociation électrolytique . . . 107
Dérivés des acides gras par modification du carboxyle. . . . 109
I. Chlorures d'acides. . . . 109
II. Anhydrides d'acides. . . . 110
III. Ethers-sels . . . 111
IV. Thioacides, $C^nH^{2n+1}.CO.SH$. . . . 117
V. Amides, $C^nH^{2n+1}.CO.NH^2$. . . . 117
Aldéhydes et cétones. . . . 119
Aldéhydes. . . . 126
Réaction des aldéhydes. . . . 130
Formaldéhyde, $HC\overset{H}{O}$ . . . 131
Acétaldéhyde, $CH^3.C\overset{H}{O}$ (Aldéhyde éthylique), . . . 132
Cétones . . . 134
Acétone, $CH^3.CO.CH^3$ (Diméthylcétone). . . . 134
Hydrocarbures non saturés. . . . 135
I. Alcoylènes ou oléfines C^nH^{2n} . . . 135
Ethylène. . . . 138
Amylènes . . . 139
Considérations sur la nature de l'état non saturé . . . 140
II. Composés polyméthyléniques, C^nH^{2n} . . . 146
III. Hydrocarbures C^nH^{2n-2}. . . . 146
A) Hydrocarbures à triple liaison. . . . 147
Acétylène, C^2H^2. . . . 149
B) Hydrocarbures contenant deux doubles liaisons . . . 150
Dérivés halogénés des carbures non saturés. . . . 152
Alcools non saturés. . . . 154
Alcool allylique, $CH^2=CH.CH^2OH$. . . . 155
Alcool propargylique. . . . 155
Acides monobasiques non saturés. . . . 156
I. Acides, $C^nH^{2n-2}O^2$ (Série oléique). . . . 156
Acide acrylique, $CH^2=CH.COOH$. . . . 157
Acides crotoniques, $C^4H^6O^2$. . . . 158
Acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$. . . . 159
II. Acides, $C^nH^{2n-4}O^2$ (Série propiolique). . . . 161
Aldéhydes et cétones non saturées . . . 162
Dérivés polyhalogénés . . . 165
I. Dérivés halogénés polyvalents du méthane . . . 165
Chloroforme, $CHCl^3$ . . . 166
Iodoforme, CHI^3. . . . 167
II. Dérivés halogénés des homologues du méthane. . . . 168
III. Alcools polyvalents. . . . 170
IV. Dérivés polyvalents contenant des groupes halogénés, hydroxylés, nitro ou amino. . . . 178

Pages.
Acides polybasiques 181
Acides bibasiques saturés, $C^nH^{2n-2}O^4$. 181
Acide oxalique, $C^2H^2O^4 + 2H^2O$. 183
— malonique, $CO^2H.CH^2.CO^2H$ 186
— succinique, $COOH.CH^2.CH^2.COOH$. 188
Formation des anhydrides des acides bibasiques. 189
Saponification des éthers-sels des alcools et acides polyvalents. 191
Acides bibasiques non saturés. 192
Acide acétylènecarbonique, $COOH.C:C.COOH$ 197
Constante d'affinité des acides non saturés. 197
Acides tribasiques. 199
Dérivés halogénés des acides. 200
Acides acétiques chlorés. 202
Acide propionique β-iodé. 202
Acides contenant plusieurs atomes d'halogène dans la molécule 203
Oxyacides ou acides-alcools. 205
I. Oxyacides monobasiques 205
Acide glycolique, $C^2H^4O^3$ 207
Acide lactique, $C^3H^6O^3$ 208
Lactones. 211
II. Oxyacides bibasiques. 213
Acides tartriques, $C^4H^6O^6$. 214
— droit. 217
— gauche. 219
— racémique ou paratartrique. 219
Acide antitartrique (mésotartrique). 220
Composés racémiques et dédoublement de ces derniers en composants optiquement actifs. 223
Composés optiquement actifs renfermant des atomes de carbone autres qu'asymétriques. 225
Oxyacides polybasiques. 228
Aldéhydes et cétones polyvalentes. Dérivés halogénés des aldéhydes et cétones. 229
Dicétones 230
Aldéhydes halogénées 233
Aldéhydes-alcools et cétones-alcools (Hydrates de carbone) 234
Nomenclature des monoses et de leurs dérivés. Propriétés générales. . 235
Constitution des monoses. 237
Modes de formation des monoses. 239
I. Description des monoses. 241
Pentoses. 241
Hexoses 242
Synthèse des monoses naturelles 249
II. Bioses. 252
Sucre de malt (maltose). 253
— de lait (lactose). 254
— de canne (saccharose) 255
Préparation industrielle du sucre de canne 258
Fermentation et action des enzymes 260
Formation de composés optiquement actifs 263
III. Polyoses. 264
Raffinose, $C^{18}H^{32}O^{16} + 5\,H^2O$. 264
Polyoses supérieures. 265
Amidon 265
Cellulose $(C^6H^{10}O^5)^x$. 268
Dérivés aminés des aldéhydes et des cétones 271
Acides aldéhydiques et cétoniques. 272
Acide glyoxylique, $CO^2H.CHO + H^2O$. 272
— pyruvique, $CH^3.CO.CO^2H$. 272
— acétylacétique, $CH^3.CO.CH^2.CO^2H$. 274

Pages.
Acide lévulique, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$ 276
— mésoxalique, $C^3H^2O^5 + H^2O$ 277
Tautomérie 277
Dérivés du pyrone 282
Acides aminés 285
Matières albuminoïdes 295
Constitution de la molécule d'albumine 302
Combinaisons du cyanogène 309
Cyanogène, C^2N^2 309
Acide cyanhydrique, CNH 310
Sels de l'acide cyanhydrique 311
Acide cyanique 313
— sulfocianique ou thiocyanique HCNS 315
— fulminique 317
— cyanurique et acide isocyanurique 318
Dérivés de l'acide carbonique 319
Phosgène, $COCl^2$ 319
Sulfure de carbone, CS^2 320
Oxysulfnre de carbone, COS 321
Urée, CON^2H^4 322
Dérivés de l'acide carbamique 325
Thiourée, CSN^2H^4 326
Guanidine, CN^3H^5 327
Groupe de l'acide urique 329
Electroréduction des dérivés de la purine 334

SECONDE PARTIE

Composés cycliques.

Introduction 337
Composés homocycliques 338
— alicycliques 338
— cyclopropaniques 338
— cyclobutaniques 338
— cyclopentaniques 339
— cycloparaffiniques supérieurs 340
Formule de constitution du benzène 342
Nomenclature et isomérie des dérivés benzéniques 348
Propriétés caractéristiques des composés aromatiques 349
Hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales saturées 350
Modes de formation 352
Propriétés physiques 353
Dérivés monosubstitués des hydrocarbures aromatiques 355
I. Dérivés monohalogénés 355
II. Dérivés mononitrés 356
III. Acides monosulfoniques 358
IV. Phénols monovalents 359
Ethers-oxydes 362
V. Dérivés monoaminés 363
Amines secondaires 365
Amines tertiaires 367
Bases quaternaires 368
VI. Produits intermédiaires dans la réduction des composés nitrés . 368
Azoxybenzène 369
Azobenzène 370
Hydrazobenzène 370
Electroréduction des dérivés nitrés 371

Pages.
VII. Composés diazoïques 374
Transformations des composés de diazonium 377
VIII. Hydrazines. 382
IX. Acides monocarboniques aromatiques. Acide benzoïque et ses homologues. 383
X. Monoaldéhydes et cétones aromatiques. 387
Oxymes 391
XI. Composés phosphorés et arséniés aromatiques. 393
XII. Composés métalliques aromatiques. 394
Homologues du benzène à chaînes latérales substituées 395
I. Dérivés halogénés dans la chaîne latérale. 395
II. Composés renfermant un groupe nitro dans la chaîne latérale (pseudo-acides). 397
III. Acides renfermant du carboxyle dans la chaîne latérale. . . . 399
IV. Alcools aromatiques 400
V. Composés renfermant NH^2 dans la chaîne latérale. 400
Composés renfermant une chaîne latérale non saturée. Hydrocarbures, alcools et aldéhydes. 401
Acides non saturés. 402
Dérivés benzéniques substitués deux fois et davantage. 403
I. Dérivés polyhalogénés 403
II. Dérivés nitrohalogénés. 404
III. Dérivés polynitrés 404
IV. Acides benzène-sulfoniques substitués. 406
V. Phénols substitués 406
Quinones. 416
VI. Anilines substituées 417
Colorants azoïques 421
VII. Acides benzoïques substitués. Acides phtaliques. 425
VIII. Aldéhydes substituées. 437
IX. Dérivés benzéniques plusieurs fois substitués, renfermant des substituants dans les chaînes latérales. 438
Détermination des positions dans les composés aromatiques. 441
Détermination absolue des positions dans les composés ortho 442
— — — méta 443
— — — para. 445
— des positions dans les dérivés benzéniques tri- et poly-Substitués 446
Equivalence des atomes d'hydrogène dans le benzène 448
Régularités dans la formation des dérivés benzéniques. 449
Composés hydro-aromatiques. 453
Terpènes. 458
Terpènes polycycliques 465
Camphres 468
Polyterpènes. 470
Noyaux benzéniques reliés par du carbone 471
Diphényle 472
Diphénylméthane. 472
Triphénylméthane 474
Triphénylméthyle et autres composés à liaisons libres 478
Dibenzyle 480
Anneaux benzéniques condensés 482
I. Naphtaline $C^{10}H^8$. 482
Produits de substitution. 485
Produits d'addition de la naphtaline. 488
II. Anthracène $C^{14}H^{10}$ 490
Produits de substitution. 491
III. Phénanthrène, $C^{14}H^{10}$ 497

Composés hétérocycliques.

Pages.
I. Pyridine C^5H^5N. 499
Homologues de la pyridine 501
Acides pyridinecarboniques. 504
II. Furfurane C^4H^4O. 505
III. Pyrrol C^4H^5N. 508
IV. Thiophène C^4H^4S. 510
V. Pyrazol. 513

Condensation du noyau benzénique avec des noyaux hétérocycliques.

I. Quinoléine C^9H^7N 515
II. Isoquinoléine C^9H^7N 517
III. Indol C^8H^7N 518
Alcaloïdes 523

ERRATA

Page 156. — 16e ligne, en sous-titre; *lire :* I. Acides $C^nH^{2n+2}O^2$ (Série Oléique).

— 241. — 16e ligne à partir du bas, en sous-titre; *lire :* Description des Monoses.

— 285. — 6e ligne à partir du bas; *lire ;* Anthocyanes.

— 326. — 10e ligne à partir du bas; *lire :* Thioúrée, CSN^2H^4.

— 487. — 10e ligne; *lire :* Acide dinitronaphtolsulfonique.

INTRODUCTION

1. La chimie organique est la chimie des composés du carbone. Le mot « organique » ainsi employé ne correspond plus à l'état actuel de nos connaissances; il avait sa raison d'être au début du dix-neuvième siècle, époque à laquelle on croyait que les transformations chimiques qui s'opèrent dans l'organisme des animaux et des végétaux ne pouvaient s'effectuer que sous l'influence d'une force particulière, énigmatique : la *force vitale*. Les insuccès de quelques essais, qui avaient pour but de préparer artificiellement ces composés « organiques », conduisirent à cette manière de voir, de l'exactitude de laquelle on était fermement persuadé jusque vers l'année 1840, à tel point que Berzélius, par exemple, croyait encore qu'il n'y avait que peu d'espoir de trouver la raison pour laquelle les éléments paraissent suivre d'autres lois dans les organismes vivants que dans le monde inorganisé. A cette époque, la chimie organique se limitait à l'étude des composés que l'on rencontre dans les matières végétales et animales et à celle des produits de décomposition plus ou moins compliqués que l'on pouvait en tirer par différents moyens. Il y en avait, parmi ceux-ci, qui ne se rencontraient pas dans le monde inorganisé; il paraissait, toutefois, impossible de reproduire un composé à partir de ses produits de décomposition, à plus forte raison de préparer, en dehors de l'organisme, un composé organique par voie artificielle en partant de ses éléments.

En partant d'un composé inorganique, Wœhler avait, il est vrai, déjà en 1828, obtenu un composé organique : l'*urée*, que l'on trouve à l'état naturel dans les sécrétions animales. On attacha peu d'importance à cette découverte; car on pensait que l'urée se trouvait juste à la limite entre les composés organiques et inorganiques. La synthèse de l'urée resta, en effet, pendant une série d'années le seul exemple bien connu de ce genre. Ce n'est que vers le milieu du dix-neuvième siècle que des observations analogues commencèrent à devenir plus fréquentes. La synthèse d'un grand nombre de composés, décrite par Berthelot dans son célèbre ouvrage : *La chimie organique fondée sur la synthèse*, paru en 1860, confirmait l'opinion qui peu à peu prenait naissance, opinion d'après laquelle, dans le

monde organique comme dans le monde inorganisé, les mêmes lois seraient valables.

Quoique ces synthèses aient mis un terme à la différence faite autrefois entre la chimie organique et inorganique, on a, néanmoins, conservé les désignations anciennes. L'observation ayant montré que presque tous les composés que l'on rencontre dans l'organisme végétal et animal contiennent du carbone, a fait désigner les *composés du carbone* sous le nom de chimie organique.

De nombreuses découvertes faites par Liebig, Wœhler et leurs élèves en Allemagne ; en France par Dumas, Laurent, Gerhardt et Wurtz, on fait que peu à peu la chimie organique s'est présentée sous un tout nouve aspect. La division primitive des corps organiques en groupe d'origine commune (chimie des végétaux, chimie des animaux), ou en groupes ayan certaines propriétés communes (par exemple : acides des végétaux, base des végétaux, matières végétales indifférentes) fut abandonnée et remplacée par une division plus rationnelle qui, se développant peu à peu, es devenue celle usitée aujourd'hui.

---

2. Le grand nombre des *synthèses* effectuées jusqu'à nos jours perme de prévoir que les savants réussiront, avec le temps, à reproduire artifi ciellement *tous* les composés du carbone, même les plus compliqués Aussi peut-on se demander si, néanmoins, il y a intérêt à considérer l'avenir les composés du carbone comme une partie spéciale de la chimie La réponse ne peut être qu'affirmative, et ceci pour deux raisons :

Tout d'abord, parce que le nombre des composés connus du carbon est si considérable : il se rapproche actuellement du chiffre 150.000 dépasse par conséquent celui de toutes les combinaisons des autres élé ments qui ne comptent que 25.000 composés. Ensuite, parce que les com posés du carbone présentent des particularités que l'on ne rencontre pa du tout chez les autres éléments, ou du moins à un degré bien moin prononcé. Tandis que, par exemple, nombreux composés inorganique peuvent être soumis à de hautes températures sans subir de décompositior les composés du carbone se décomposent, pour ainsi dire sans exceptio lorsqu'on les soumet à la calcination ; vis-à-vis des agents chimique et physiques, ils sont, en général, bien moins stables que les substan ces inorganiques. Aussi faudra-t-il, dans la recherche des composés du ca bone, à cause de leur plus grande subtilité, s'adresser à d'autres méthode que celles employées pour les substances inorganiques.

Une autre particularité consiste en ce que nombreux composés du carbone — quoique présentant la même composition pour cent et le même poids moléculaire — ont des propriétés chimiques et physiques tout à fait différentes. On connaît, par exemple, déjà 104 combinaisons répondant à la formule $C^9H^{10}O^3$. Ce phénomène, appelé *isomérie*, fait presque entièrement défaut en chimie minérale. Il est donc nécessaire de rechercher d'où cela provient.

Tout ceci démontre l'utilité de continuer à traiter séparément les composés du carbone.

Analyse qualitative et quantitative des composés organiques.

3. L'expérience a appris que, dans la plupart des composés du carbone on ne rencontre qu'un fort petit nombre d'autres éléments. Ce sont principalement l'*hydrogène*, l'*oxygène* et l'*azote;* les composés *halogénés* sont moins fréquents, et plus petit encore est le nombre des composés contenant du *soufre* ou du *phosphore*. On connaît, il est vrai, des composés du carbone contenant encore d'autres éléments, mais leur nombre est insignifiant à côté du grand nombre de combinaisons avec les éléments cités. Il y a certains éléments dont on ne connaît pas du tout de combinaisons avec le carbone.

Pour définir la *nature* de l'élément qui se trouve dans un composé, il est nécessaire de procéder à une analyse *qualitative*. Pour les composés du carbone c'est théoriquement très simple : on les soumet à l'oxydation. Le carbone brûle en donnant de l'acide carbonique; on le reconnaît au trouble qu'il produit lorsqu'on le fait passer dans de l'eau de chaux; l'hydrogène se transforme par oxydation en eau; l'azote se dégage à l'état gazeux; le soufre et le phosphore sont transformés en acide sulfurique et phosphorique. Lorsqu'un composé organique contient des halogènes, on l'oxyde en présence d'azotate d'argent; il se forme ainsi le sel halogéné d'argent correspondant. Par oxydation, on obtient les autres éléments également sous forme de combinaisons faciles à identifier. Le but de cette transformation en combinaisons inorganiques est le suivant : Lorsqu'on dissout un composé organique dans l'eau, les éléments constituants n'existent, en général, pas à l'état d'ions dans la solution; or, par oxydation, ils passent directement à l'état ionisable, ou alors ils se combinent à l'oxygène en donnant des groupements ionisables ($CO^{3''}$, $SO^{4''}$, etc.). Alors seulement on peut les déceler au moyen des réactions inorganiques habituelles.

Le genre d'oxydation peut varier selon les propriétés chimiques de l'élément que l'on recherche. Lorsqu'il s'agit de caractériser la présence du carbone, de l'hydrogène et de l'azote, on s'adresse, en général, à l'oxyde de cuivre. On le mélange avec la substance et chauffe dans un tube de verre fermé à une extrémité. L'oxygène de l'oxyde de cuivre oxyde le carbone et l'hydrogène. L'azote se dégage à l'état gazeux; pour le déceler ainsi, on suit la même voie que dans le dosage d'azote (voir plus bas). Lorsqu'il s'agit de rechercher les halogènes, le soufre, le phosphore, etc., il est plus pratique d'oxyder la substance à analyser par l'acide azotique concentré, en tube scellé.

L'analyse qualitative par oxydation est une méthode générale ; elle peut toujours être employée et donne des résultats indubitables. On connaît, il est vrai, encore d'autres méthodes qui, dans beaucoup de cas, sont plus simples et plus rapides. Lorsque par une de ces méthodes on n'a pu mettre en évidence un élément dont on soupçonne la présence, et qu'on n'est pas absolument certain s'il existe ou non dans le composé, on s'adresse alors à l'oxydation.

4. Ces méthodes sont les suivantes : La présence du *carbone* peut être démontrée, dans la plupart des cas, en chauffant le composé à l'abri de l'air (distillation sèche). Il se produit souvent un dépôt noir de charbon (carbonisation) ou il y a dégagement de vapeurs; on reconnaît alors à l'odeur ou à d'autres propriétés qu'on a affaire à des composés du carbone : ainsi, par exemple, ces vapeurs brûlent avec une flamme fuligineuse.

L'*azote* peut être transformé, dans beaucoup de composés organiques, en ammoniaque; il suffit de les chauffer avec de la chaux sodée ou de l'acide sulfurique concentré. Une autre méthode, due à Lassaigne et qui s'emploie beaucoup, consiste à chauffer la substance à analyser en présence d'un petit morceau de sodium ou de potassium dans un tube à essai de petit diamètre et en verre peu fusible. Si le composé contient de l'azote, il y a ainsi formation de cyanure de sodium ou de potassium, que l'on reconnaît facilement en le transformant en bleu de Prusse.

5. Les *substances halogénées* (chlore, brome, iode), chauffées en présence de chaux vive (oxyde de calcium), sont transformées en sels halogénés de calcium. Une méthode très sensible pour la recherche du chlore et du brome consiste à placer une petite quantité de la substance, mélangée avec de l'oxyde de cuivre, dans la flamme non éclairante d'un bec Bunsen. Il y a ainsi formation de sel halogéné de cuivre, qui se volatilise et communique à la flamme une superbe coloration verte. Les deux méthodes peuvent être employées dans n'importe quel cas.

La présence du *soufre* se reconnaît en chauffant le composé avec un petit morceau de sodium dans un tube à essai de petit diamètre. Il y a ainsi formation de sulfure de sodium, que l'on caractérise simplement en humectant la masse refroidie et placée sur une monnaie d'argent bien décapée; il se forme alors une tache noire, qui est du sulfure d'argent.

On ne connaît pas de méthode d'analyse qualitative de l'oxygène. Sa présence résulte de l'analyse quantitative.

6. Après avoir déterminé par l'analyse qualitative les éléments qui

existent dans un composé, on procède à l'*analyse quantitative*, c'est-à-dire à la détermination de la *quantité* de chaque élément existant dans un composé. En chimie minérale, les méthodes employées pour la recherche qualitative diffèrent souvent notablement de celles que l'on emploie pour la détermination quantitative; en chimie organique, les méthodes sont en principe les mêmes pour les deux catégories de recherches; car, pour l'analyse quantitative d'un composé organique, on a également recours à l'oxydation.

La détermination quantitative du *carbone* et de l'*hydrogène* s'effectue toujours dans une seule opération. La méthode de combustion encore usitée aujourd'hui et qu'on appelle *analyse élémentaire*, a été principalement élaborée par Liebig. Elle s'effectue, en général, ainsi (voir fig. 1) :

Sur la grille à combustion *O* repose, dans une gouttière, le tube *ab*; il est en verre peu fusible et ouvert aux deux extrémités (il est représenté séparément au-dessus de la grille à gaz dans la fig. 1). On garnit les

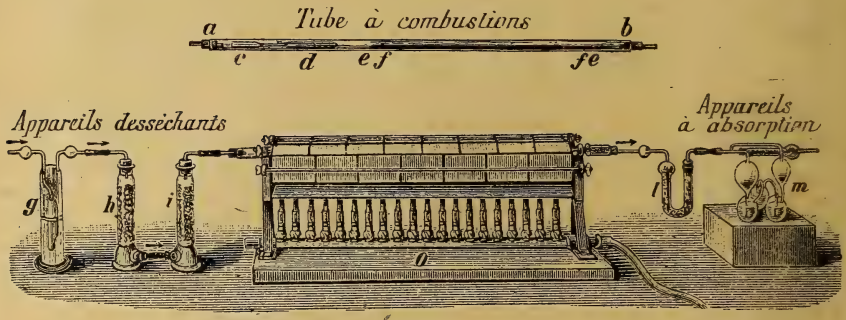


Fig. 1.

Analyse élémentaire.

deux tiers *ff* de ce tube d'oxyde de cuivre en fragments. Dans la partie du tube restée vide, on introduit une petite nacelle de porcelaine ou de cuivre *d* qui contient une quantité pesée de la substance à analyser. Ensuite, on dispose dans le tube un tortillon de cuivre oxydé (c'est-à-dire de la toile de cuivre roulée en spirale), et relie l'extrémité *a* à *l'appareil dèsséchant les gaz g, h, i*, dans lequel le courant d'air ou d'oxygène, nécessaire à la combustion, est débarrassé de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau (dans *g* il y a de la potasse concentrée, dans *h* de la chaux sodée, dans *i* du chlorure de calcium). L'autre extrémité *b* du tube à combustion est

reliée à un tube en U*l*, rempli de *chlorure de calcium* et pesé; il a pour but de retenir l'eau formée dans la combustion de la substance; ce tube, enfin, est relié de son côté avec l'*appareil à potasse m*, qui contient une solution de potasse caustique ; il est pesé à l'avance et l'acide carbonique formé y est absorbé par la potasse concentrée. La figure 2 représente cet appareil. Les gaz y entrent à gauche, traversent les trois petites boules remplies de potasse et sortent par un petit tube rempli de chaux sodée.

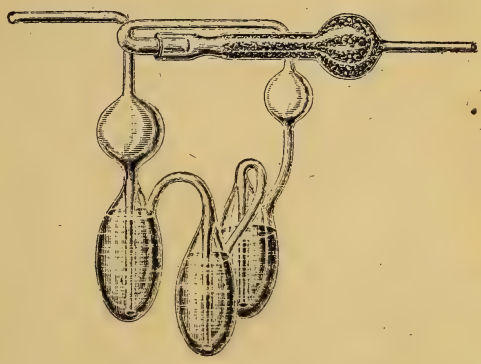


Fig. 2.
Appareils à potasse (Tube à boules).

Après s'être assuré de l'étanchéité des joints de caoutchouc, on fait arriver tout doucement, par l'appareil desséchant, de l'air pur qui traversera tout le système; ensuite, on chauffe le tube à combustion.

En chauffant avec précaution l'endroit où se trouve la nacelle, la substance qu'elle contient est brûlée; au lieu d'un courant d'air, on fait passer maintenan un courant d'oxygène à travers le système. L'oxyde de cuivre porté au rouge a oxydé le carbone en acide carbonique et l'hydrogène en eau. Le courant d'oxygène a pour but d'achever la combustion des parcelles de charbon qui ont pu rester inoxydées. L'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium et du tube à potasse donne la quantité d'eau et d'acide carbonique formée; on en déduit la quantité d'hydrogène et de carbone contenue dans la substance employée.

Lorsque le composé contient de l'*azote* ou des *halogènes*, on introduit dans le tube, par l'orifice *b*, du côté des appareils d'absorption, une spirale de cuivre réduit. Le cuivre chauffé détruit les composés oxygénés de l'azote qui ont pu se former (qui autrement seraient retenus dans l'appareil à potasse et pesés comme CO^2); il retient aussi les halogènes en se combinant à eux. Pour fixer les halogènes, il y a avantage à employer une spirale d'argent.

Dans ce qui précède, on n'a exposé que le principe de l'analyse élémentaire. La méthode subit souvent des modifications dans la pratique. Ainsi, par exemple, mélangera-t-on les substances organiques difficilement combustibles avec du chromate de plomb, qui est un agent d'oxydation plus énergique. On emploiera aussi ce moyen d'oxydation lorsque la substance con-

tient du soufre; en chauffant, il y a alors formation de sulfate de plomb, qui est stable au rouge, tandis qu'en faisant la combustion avec de l'oxyde de cuivre, il y aurait formation d'acide sulfureux, qui serait absorbé dans le tube à potasse. Un autre procédé pour retenir l'acide sulfureux consiste à introduire par l'orifice *b* (fig. 1) une couche de bioxyde de plomb (PbO^2) que l'on chauffe légèrement; SO^2 est entièrement fixé en donnant SO^4Pb.

Dennstedt n'utilise pas l'oxyde de cuivre, mais introduit une feuille de platine ou de l'asbeste platiné dans le tube à combustion; par l'action catalytique du platine on obtient ainsi une combustion très complète.

Récemment, on a aussi élaboré des méthodes (analyse microélémentaire) qui permettent d'effectuer des analyses sur des quantités de substances extrêmement petites.

7. Le dosage de l'azote s'effectue maintenant, en général, par la méthode Dumas, dans un appareil semblable à celui que nous venons de décrire pour l'analyse élémentaire. A la place de l'appareil à dessécher *g*, *h*, *i*, on emploie un appareil à acide carbonique; il a pour but de chasser complètement l'air du tube avant le commencement de la combustion. Les appareils à absorption sont remplacés par un tube qui laisse se dégager l'azote mis en liberté. Lorsque l'air est chassé de l'appareil et que le tortillon de cuivre ainsi que la couche d'oxyde de cuivre sont suffisamment chauffés, on commence la combustion; le gaz qui se dégage est recueilli dans une éprouvette graduée, ouverte à sa partie inférieure et plongeant dans du mercure; cette éprouvette est garnie de mercure au-dessus duquel se trouve de la lessive de potasse concentrée (destinée à absorber l'acide carbonique). S'il y a formation de composés oxygénés d'azote, ceux-ci sont décomposés par la spirale de cuivre réduit. Une fois la combustion terminée, on fait de nouveau passer de l'acide carbonique, afin d'entraîner dans l'éprouvette l'azote resté dans le tube à combustion. On transporte l'éprouvette contenant le mercure, la potasse et le gaz dans un vase cylindrique assez large, rempli d'eau. Le mercure et la potasse sont chassés par l'eau; on lit le nombre de centimètres cubes d'azote, en ayant soin de tenir l'éprouvette de façon à ce que le liquide soit intérieurement et extérieurement au même niveau, afin d'égaliser la pression du gaz dans le tube avec la pression barométrique.

Dans beaucoup de cas, on peut se servir, pour le dosage de l'azote, d'une méthode indiquée par Kjeldahl et perfectionnée par Wilfarth. Elle est basée sur le fait que, dans un grand nombre de composés organiques azotés, l'azote est transformé quantitativement en ammoniaque, quand on les chauffe pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique additionné d'anhydride phosphorique et d'une goutte de mercure; ce dernier passe naturellement en solution. Dans cette opération, la masse devient très

souvent d'abord noire en se carbonisant ; mais en continuant à chauffer pendant une ou deux heures, on obtient un liquide tout à fait limpide. Le carbone est ainsi complètement oxydé par l'oxygène de l'acide sulfurique ; cette oxydation est favorisée par la présence du sel de mercure, dont le rôle consiste probablement à transporter l'oxygène, en passant continuellement de l'état d'oxyde à l'état de protoxyde que l'acide bouillant ramène de nouveau à l'état d'oxyde. Lorsque le liquide est devenu limpide, on laisse refroidir, étend d'eau, ajoute un excès de potasse et distille l'ammoniaque en le recueillant dans une quantité connue d'acide titré. On titre et trouve ainsi la quantité d'ammoniaque et par suite la teneur en azote. Cette méthode, quoique bonne et très commode, n'est cependant pas applicable, en général, aux composés dans lesquels l'azote est combiné à l'oxygène, parce que, dans ce cas, l'azote ne se transforme que partiellement en ammoniaque.

8. Les halogènes peuvent être dosés soit par la méthode de Liebig soit

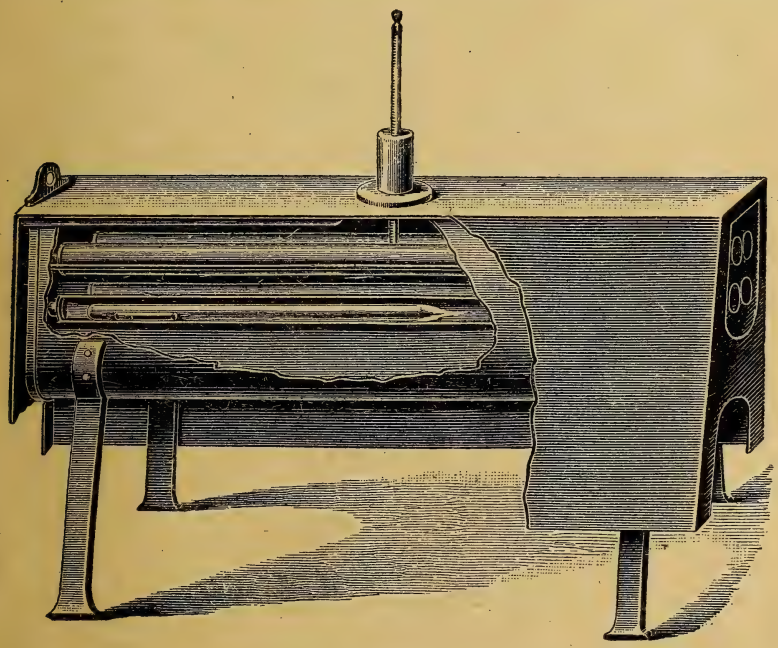


Fig. 3.
Appareil à chauffage de tubes scellés.

par celle de Carius. Dans la première, on chauffe la substance avec de la chaux vive (oxyde de calcium); dans la seconde, on la porte à haute température en présence d'un peu d'acide azotique et d'une parcelle d'azotate

d'argent dans un tube de verre scellé. Cette opération se fait dans l'*appareil à chauffage de tubes scellés;* les tubes de verres scellés se trouvent enfermés dans des cylindres en fer forgé, à parois épaisses, et fermés à l'une de leurs extrémités ; ces étuis sont disposés de façon à ce que tout danger soit écarté en cas d'explosion des tubes de verre.

La méthode de Carius peut être appliquée aussi au dosage du soufre, phosphore, etc. Les substances contenant des halogènes, du soufre ou du phosphore peuvent, à condition de ne pas être volatiles, être oxydées par fusion dans un creuset d'argent en présence de potasse caustique, additionnée d'azotate de potassium.

---

9. Dans ce qui précède, nous avons indiqué comment on détermine, par l'analyse quantitative d'une substance organique, la *quantité de chacun des éléments* qu'elle contient. Le résultat de ces déterminations s'exprime en pour cent. Lorsque la somme de ces nombres est très rapprochée de 100, on en conclut que le composé ne contient pas d'autres éléments. Mais lorsque la somme s'écarte notablement de 100, il doit y exister encore un élément qui n'a pas été dosé, parce qu'il ne s'est trouvé aucune méthode d'analyse appropriée. Cet élément est l'*oxyène*. On fixe le pourcentage d'oxygène dans un composé, en retranchant de cent la somme des autres éléments. Ce procédé a l'inconvénient que toutes les erreurs d'observation qui ont pu se produire dans la détermination des autres éléments se trouvent accumulées dans le nombre ainsi trouvé pour l'oxygène.

Les nombres trouvés pour le carbone sont généralement un peu faibles, par suite de la perte d'une petite quantité d'acide carbonique à travers les différents joints des appareils; les nombres trouvés pour l'hydrogène sont, en général, un peu trop forts, parce que l'oxyde de cuivre est hygroscopique et très difficile à débarrasser des traces d'humidité; en le chauffant, il fournira donc un peu d'eau. Ces erreurs se compensent en partie; l'erreur du pourcentage d'oxygène se trouve ainsi amoindrie.

Au moyen du résultat de l'analyse, il s'agit maintenant de calculer la *formule* du composé. A cet effet, on divise les pour cent par les poids atomiques des éléments en question; les nombres ainsi trouvés indiquent dans quel rapport atomique les éléments existent dans le composé.

Expliquons ce calcul par un exemple :

Les analyses d'un composé azoté ont donné les nombres suivants :

0,2169 gr. de substance ont fourni : 0,0685 gr. d'eau et 0,5170 gr. d'acide carbonique.

0,2218 gr. de substance ont fourni : 17,4 cm³ d'azote, mesurés sur l'eau à 6° C. et à la pression de 672 mm.

Etant donné que dans 44 parties CO^2 il y 12 parties C et dans 18 parties H^2O 2 parties H, il faut, pour établir la teneur en carbone, multiplier le nombre trouvé pour CO^2 par $12/44 = 3/11$, et pour connaître la quantité d'hydrogène, multiplier le nombre trouvé pour H^2O par $2/18 = 1/9$. En effectuant ce calcul, il en résulte que le composé contient 65,00 °/₀ de carbone et 3,51 °/₀ d'hydrogène.

Le poids de l'azote se calcule de la façon suivante : comme ce gaz est saturé de vapeur d'eau, il faut retrancher la tension de la vapeur d'eau de la pression barométrique pour connaître la pression à laquelle se trouve l'azote lui-même. A 6° C, cette tension est de 7,0 mm. La pression à laquelle se trouve l'azote est par conséquent : $762 - 7 = 755$ mm. 1 cm³ d'azote, à 0° et 760 mm., pèse 1,2562 mg. A 755 mm. et 6° C, nous aurons le poids suivant en milligrammes :

$$\frac{1,2562}{1 + 6 \times 0,00367} \cdot \frac{755}{760} = 1,2211.$$

Les 17,4 cm³ d'azote trouvés pèsent, par conséquent, $1,2211 \times 17,4 = 21,25$ mg. ce qui donne 9,58 °/₀ d'azote. La somme de ces nombres pour C,H et N est de 78,09, d'où il résulte que la teneur en oxygène est de 21,91 °/₀. L'analyse donne, par conséquent, pour 100 parties de substance employée, la composition suivante :

C	65.00
H	3.51
N	9.58
O	21.91

En divisant de nouveau ces nombres par les poids atomiques des éléments en question, on trouve :

C 5,42 H 3,51 N 0,68 O 1,37.

En divisant par 0,68 pour avoir des nombres entiers, on aura :

C 7,9 H 5,1 N 1 O 2,0,

nombres qui se rapprochent beaucoup de la formule $C^8H^5NO^2$. Si l'on calcule pour cette formule la composition en pour cent, on trouvera :

C 65,31 H 3,40 N 9,52,

valeurs qui concordent bien avec les résultats des analyses.

Détermination du poids moléculaire.

10. L'analyse nous fait seulement connaître la formule empirique d'un corps, non pas sa formule moléculaire : un composé de formule $C^aH^bO^c$ a la même composition pour cent qu'un composé de formule $(C^aH^bO^c)^n$. Une fois que l'analyse nous a appris la composition qualitative et quantitative d'un corps, il reste à établir son *poids moléculaire*.

On peut déjà avoir, par voie purement chimique, quelques indications pour une certaine valeur minima du poids moléculaire. La formule empirique du benzène, par exemple, est CH. Or, le benzène donne facilement un composé C^6H^5Br, dans lequel un sixième de l'hydrogène est remplacé par du brome; ce composé peut être ramené par réduction à l'état de benzène. Il en résulte que la molécule benzénique aura au moins la formule C^6H^6. Elle pourra, cependant, aussi être $C^{12}H^{12}$, ou plus généralement $(C^6H^6)^n$; le composé bromé aura alors la formule $(C^6H^5Br)^n$. En supposant que le benzène corresponde à la formule $C^{12}H^{12}$, le dérivé bromé serait $C^{12}H^{10}Br^2$. Or, dans ce cas, il serait surprenant que juste *deux* atomes d'hydrogène soient remplacés par du brome et l'on pourrait faire des essais pour obtenir $C^{12}H^{11}Br$. Si ces essais ne donnaient pas les résultats désirés, la formule la plus simple, C^6H^5Br, deviendrait plus probable; et encore n'en serait-on pas certain, car on pourrait, par hasard, ne pas s'être placé dans les conditions dans lesquelles $C^{12}H^{11}Br$ prend naissance. La voie purement chimique indique, par conséquent, seulement que la formule du benzène ne peut être plus petite que C^6H^6. Reste à savoir si la molécule n'est pas un multiple de C^6H^6.

11. Pour déterminer exactement le poids moléculaire, il faudra donc s'adresser à d'autres méthodes, des méthodes *physiques*, qui sont basées soit sur la détermination du poids spécifique à l'état gazeux (densité des gaz ou densité des vapeurs), soit, dans le cas des solutions étendues, sur la détermination de l'abaissement du point de congélation ou de l'élèvement du point d'ébullition, valeurs ayant un rapport théorique avec la pression osmotique; il suffit d'expliquer ici la pratique de la détermination du poids moléculaire d'après ces méthodes.

Pour calculer la densité (c'est-à-dire le poids spécifique à l'état gazeux), il faut connaître quatre grandeurs : 1° La quantité de la substance ne

poids ayant passé à l'état gazeux; 2° le volume, l'espace qu'occupe la vapeur; 3° la température à laquelle on fait la lecture dans l'éprouvette graduée; 4° la pression à laquelle se trouve la vapeur.

On détermine généralement la densité de vapeur d'après la méthode de Victor Meyer : c'est ce qu'on appelle la méthode par déplacement d'air. L'appareil dont on se sert (fig. 4) consiste en un vase *b* qui ne contient que de l'air; sa tubulure, d'environ 4 mm de diamètre, est fermée dans le haut par un bouchon; la partie la plus large est cylindrique et a une capacité d'environ 200 cm³. A la partie supérieure est adapté un tube de dégagement *f* qui plonge sous l'eau. Le vase est entouré d'un manchon métallique ou en verre *a*, qui contient un liquide ayant un point d'ébullition supérieur à celui de la prise d'essai dont il s'agit de déterminer la densité de vapeur. Ce liquide est porté à l'ébullition, ce qui produit une dilatation de l'air dans le tube *b*. Bientôt arrive un moment où il ne s'échappe plus de bulles d'air par le tube de dégagement, la température de l'air dans la partie élargie étant devenue constante, à peu près égale à celle de la vapeur du liquide en ébullition. On dispose alors l'éprouvette graduée *g*, remplie d'eau, sur l'orifice du tube abducteur *f*, on enlève le bouchon, fait tomber dans le tube *b* une quantité pesée de la substance à étudier (contenue dans un petit tube de verre), puis on bouche aussitôt hermétiquement. La substance introduite se vaporise rapidement dans la partie élargie et chauffée de *b*, et la vapeur déplace un volume d'air égal à son propre volume; cet air

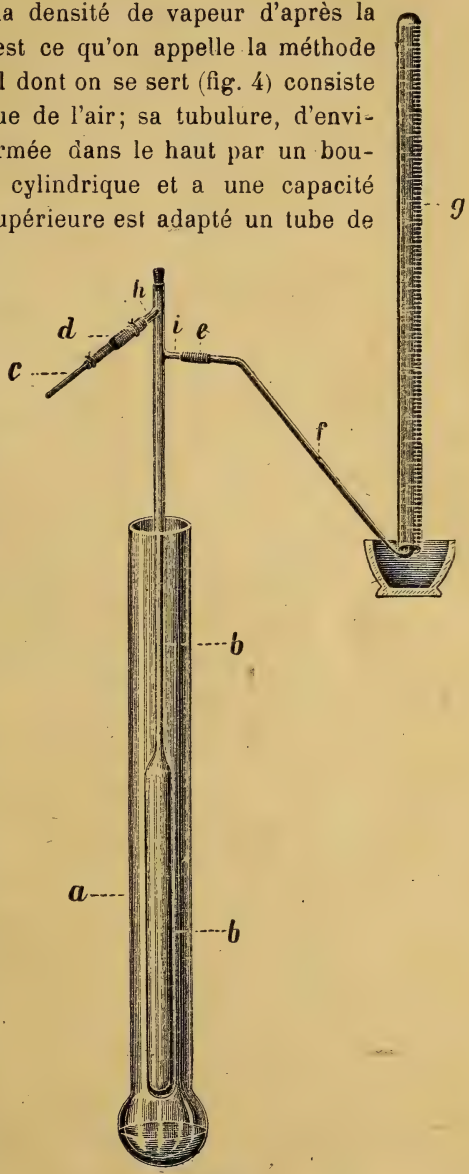


Fig. 4.
Détermination de la densité de vapeur d'après Victor Meyer (Appareil à déplacement d'air).

est recueilli dans l'éprouvette graduée. Tandis que l'air, dans la partie chauffée du tube, est à la même température que *a*, il prend dans l'éprouvette la température ambiante. Le volume d'air lu à l'éprouvette correspond à un même volume de la prise d'essai à l'état gazeux, tout comme s'il était possible de faire passer la substance à l'état gazeux, à température ordinaire et à la pression atmosphérique.

Cette méthode ne laisse rien à désirer quant à la simplicité de l'opération. De plus, elle possède encore, sur d'autres méthodes, le grand avantage qu'il n'est pas nécessaire, pour le calcul, de connaître la température à laquelle est chauffé l'appareil. Il est seulement nécessaire que la température reste constante pendant la courte durée de l'opération.

Le calcul s'effectue de la façon suivante : Supposons qu'on ait pesé g mg de substance et que ceux-ci aient donné V cm³ d'air (mesurés sur l'eau, les niveaux étant, à l'intérieur et à l'extérieur du tube, dans un même plan horizontal); que la pression barométrique soit H, la température t et la tension de la vapeur d'eau, à cette température, b. Les g mg de substance occupent, par conséquent, à une pression de $H - b$ mm, et à t^o un volume de V cm³, de sorte que, dans ces conditions, il y a dans l'unité de volume (1 cm³) $\frac{g}{V}$ mg de substance.

1 cm³ d'hydrogène, à la pression de $H - b$ mm et à t^o, pèse

$$\frac{0,0895}{1 + 0,00367\,t} \frac{H - b}{760},$$

d'où il résulte pour la densité de vapeur D (l'hydrogène étant pris comme unité) :

$$D = \frac{g}{V} \frac{1 + 0,00367\,t}{0,0895} \frac{760}{tH - b}.$$

12. Quelque facile que soit la méthode décrite, on emploie cependant plus souvent, pour la détermination du poids moléculaire des composés organiques, les méthodes de la seconde catégorie, qui sont basées sur les lois de la *pression osmotique* des solutions étendues, parce qu'elles sont applicables dans beaucoup plus de cas et parce qu'elles sont encore plus faciles à exécuter. Elles consistent à déterminer l'abaissement du point de congélation ou l'élévation du point d'ébullition de la solution étendue d'un corps par rapport au point de congélation ou d'ébullition du dissolvant pur. Ces méthodes sont basées sur des expériences de Raoult, qui a trouvé

que cet abaissement ou cette élévation a toujours la même valeur (pour le même dissolvant) lorsqu'ils se rapportent au poids moléculaire des substances dissoutes. Plus tard, VAN'T HOFF a attribué la raison théorique de ce fait à la pression osmotique P (voyez *Chimie Inorganique*, § 40-43).

Si l'on prépare donc une solution à 1 °/₀ d'un corps dont le poids moléculaire M est inconnu, et qu'on en détermine l'abaissement du point de congélation (désignons-le par A), on aura, suivant RAOULT :

$$AM = \text{Const.}$$

Cette formule, on le conçoit facilement, peut aussi s'appliquer à l'élévation du point d'ébullition. M seul y est inconnu et peut, par conséquent, être calculé. Le produit AM s'appelle « *abaissement moléculaire du point de congélation* » ou « *élévation moléculaire du point d'ébullition* » du dissolvant.

Exemple. — Si l'on emploie le phénol comme solvant, l'abaissement moléculaire du point de congélation est — nombreuses observations l'ont démontré — 75. On a donc $AM = 75$.

Supposons qu'on ait dissous 0,3943 gr d'un composé de formule empirique $C^7H^7N^2O$ dans 14,34 gr de phénol et qu'on ait trouvé 0,712° pour l'abaissement du point de congélation de cette solution à 2,75 °/₀; pour une solution à 1 °/₀ l'abaissement aurait, par conséquent, été de :

$$\frac{0,712}{2,75} = 0,258°; \quad A \text{ est donc} = 0,258,$$

ce qui donne pour le poids moléculaire : $\frac{75}{0,258} = 291.$

$C^7H^7ON^2$ a le poids moléculaire 135, $C^{14}H^{14}O^2N^4$ le poids moléculaire 270; ce dernier nombre est le plus rapproché du poids moléculaire trouvé; il faut, par conséquent, attribuer au composé la formule empirique double.

Les lois de la pression osmotique ne sont strictement valables que dans les cas d'une grande dilution; il en est de même pour l'équation $AM = \text{Const}$, qui découle de ces lois. Si l'on veut donc calculer la valeur exacte de M, il ne sera, à la rigueur, pas admissible qu'on fasse dériver A des observations faites sur des solutions de concentration définie, comme cela a été fait dans l'exemple ci-dessus; A devrait se calculer en déterminant l'abaissement du point de congélation d'une solution infiniment diluée. Or, ceci étant pratiquement impossible, EIJKMAN a élaboré une *méthode graphique* qui permet de déterminer A dans le cas d'une dilution à l'infini et d'utiliser alors cette valeur dans l'équation. On détermine A

pour trois ou quatre concentrations, et représente les valeurs trouvées graphiquement, comme cela a été fait dans la figure 5, dans laquelle les valeurs de A sont portées en ordonnées, les concentrations des solutions (en °/₀) en abscisses.

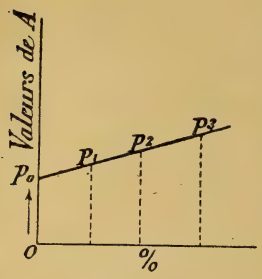


Fig. 5.
Détermination de A pour une dilution à l'infini.

Eijkman a établi, pour un grand nombre de cas, que la courbe passant par les sommets des ordonnées se rapprochait d'une ligne droite. Si on la prolonge jusqu'à l'ordonnée OA, OP_0 représentera la valeur de A pour une dilution à l'infini.

13. On emploie pour la détermination de l'abaissement du point de congélation en général les *dissolvants* suivants :

DISSOLVANT	POINT de congélation	ABAISSEMENT MOLÉCULAIRE du point de congélation	
		trouvé	calculé
Eau	0°	19	18,9
Acide acétique	+ 16,5	39	38,8
Benzène	6	53	53
Nitrobenzène	5	70	69,5
Phénol	39,6	75	77
Naphtaline	80	69	69,4
Uréthane	48,7	51,4	—
Acide stéarique	53	45	—
p-toluidine	42,5	52,4	—

Après le phénol, ce sont surtout les quatre derniers de ces dissolvants qui sont les plus appropriés, parce qu'ils ne sont pas hygroscopiques, de plus, parce que leur point de fusion est supérieur à la température de notre milieu habituel, de sorte qu'il n'y a pas besoin de refroidir avec de la glace, et enfin parce que la valeur de la constante est très élevée.

L'élévation moléculaire du point d'ébullition est généralement moins grande que l'abaissement moléculaire du point de congélation, comme en témoigne le tableau suivant :

DISSOLVANT	POINT d'ébullition	ÉLÉVATION MOLÉCULAIRE du point d'ébullition	
		trouvé	calculé
Eau	100°	5,1	5,2
Ether	35,6	22,1	21,1
Alcool éthylique	78,0	11,3	11,5
Benzène	80,4	25,0	26,7
Chloroforme	61	35,6	36,6
Acétone	56	17,3	16,7

Les nombres que nous désignons par « calculés » dans le tableau ci-dessus ont été trouvés au moyen de la formule de van't Hoff : $C = \frac{0,02\ T^2}{W}$, dans laquelle C représente l'abaissement moléculaire du point de congélation ou l'élévation moléculaire du point d'ébullition, T la température absolue du point de fusion (ou d'ébullition) et W la chaleur latente de fusion (ou d'évaporation) par kilogramme de dissolvant.

14. Pour la *détermination pratique de l'abaissement du point de congélation*, on utilise, en général, l'appareil de Beckmann (fig. 6). Cet appareil se compose principalement d'une éprouvette assez large, munie d'une tubulure latérale destinée à l'introduction de la substance. Dans l'éprouvette se trouve un thermomètre divisé en centièmes et un système d'agitation que l'on fait fonctionner de préférence électriquement; à cet effet, on se sert d'un petit électro-aimant E qui attire, lorsqu'on fait passer le courant de l'accumulateur A, un anneau en fer qui est entouré d'une feuille de platine ou d'émail et qui est adapté à la partie supérieure de l'agitateur. Lorsqu'on arrête le courant, l'agitateur retombe. Le passage et l'arrêt du courant sont réglés par le métronome M. Le « tube de congélation » G se trouve dans un vase en verre assez large, contenant un liquide qui doit refroidir le solvant au-dessous de son point de congélation. Afin que ce refroidissement s'effectue plus régulièrement, l'éprouvette est entourée d'une enveloppe de verre contenant de l'air. On laisse la solution se refroidir, en agitant constamment jusqu'à ce que commence la cristallisation, que l'on peut éventuellement amorcer par un peu de substance solide. A ce moment, on arrête la réfrigération. La colonne de mercure du thermomètre, qui jusqu'alors était tombée, remonte un peu par suite de la mise en liberté de la chaleur latente, et atteint rapidement un point

où elle se fixe pendant deux à trois minutes. C'est ce point que l'on prend comme point de congélation de la solution.

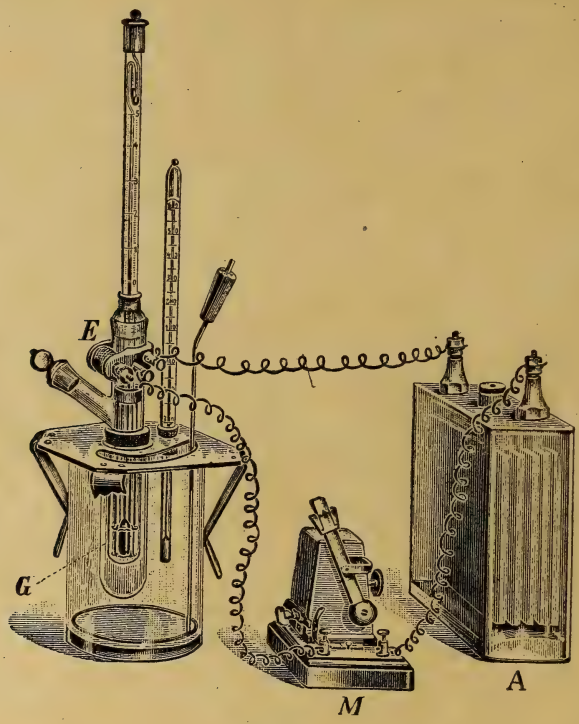


Fig. 6.
Appareil de Beckmann pour la détermination du point de congélation.

15. Pour la *détermination pratique de l'élévation du point d'ébullition*, on se sert souvent d'un appareil, construit également par Beckmann (fig. 7). L'éprouvette ébullioscopique de l'appareil se compose d'un tube A muni de tubulures soudées latéralement, l'une t_1, destinée à l'introduction de la substance et l'autre t_2, à laquelle on adapte un réfrigérant. La partie supérieure r du tube à ébullition porte le thermomètre. La partie inférieure de l'éprouvette à ébullition A repose sur la partie découpée d'une toile d'amiante L, sous laquelle se trouve adaptée une toile métallique D. Pour éviter le contact direct entre le tube à ébullition et la toile métallique ou même la flamme, on entoure le bas du tube d'un peu de toile d'amiante. Ce vase se trouve à l'abri de l'air extérieur grâce à l'enveloppe d'air G, tandis que la partie supérieure de l'appareil est à l'abri du courant d'air chaud grâce à la plaque de mica S. Pour favoriser la régularité de l'ébul-

lition, on ajoute p u à peu dans l'éprouvette des petits tétraèdres en feuille de platine, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus de variation du point d'ébullition (moins de 0,01°).

Une fois que le point d'ébullition du solvant pur est ainsi établi, on introduit dans le vase à ébullition une quantité exactement pesée de la substance dont on veut déterminer le poids moléculaire, puis on fait de nouveau la lecture du point d'ébullition. La quantité du solvant étant également pesée, on a les données nécessaires pour le calcul du poids moléculaire.

Dans ce cas, on pourra également appliquer la méthode graphique pour déterminer la grandeur A dans l'équation $AM =$ Const, dans le cas d'une dilution à l'infini.

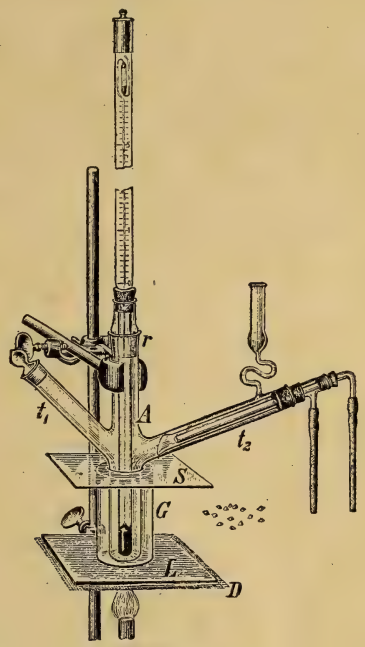


Fig. 7.
Appareil de Beckmann pour la détermination du point d'ébullition.

L'Élément Carbone.

16. L'élément carbone est connu sous trois formes différentes (modifications allotropiques) ; ce sont : le *diamant*, le *graphite* et le *carbone amorphe*. On trouvera tous les détails relatifs à ce sujet dans le tome de *Chimie Inorganique* (176) ; dans ce même volume (178), on trouvera l'étude des principales combinaisons du carbone avec les métalloïdes et les métaux, de même que les arguments les plus importants qui prouvent que la grandeur moléculaire du carbone doit être considérable ; il faut y joindre ici encore une considération qui s'impose en comparant entre eux les points d'ébullition des hydrocarbures. Ces corps peuvent être représentés par la formule générale C^nH^{2n-p}. Leur point d'ébullition est encore relativement bas lorsque n et p sont déjà élevés ; il ira en croissant, au fur et à mesure que n ou p deviendra plus grand. Dans le cas du carbone (pour lequel $2n$ est $= p$), n devra être très élevé, parce que le carbone n'est qu'extrêmement peu volatil.

La Valence.

17. Nous avons expliqué, dans le tome de *Chimie Inorganique* (76), ce qu'on entend par valence ; il nous suffit ici de mentionner que le carbone forme avec les éléments monovalents des composés du type CX^4. *Il est par conséquent tétravalent.*

Opérations Chimiques.

18. Avant de passer à l'étude des composés organiques, il est bon — afin d'éviter de nous répéter — de passer brièvement en revue les opérations les plus importantes qu'on effectue lorsqu'il s'agit de les préparer et de les étudier :

Fig. 8. Chauffage des substances ensemble.

Le *chauffage de substances ensemble* s'effectue fréquemment dans le but de les faire réagir les unes sur les autres, parce que la vitesse de réaction augmente considérablement avec la température (voir tome de *Chimie Inorganique*, 104). Il faudra s'y prendre différemment, selon la température à laquelle on doit chauffer. Lorsque la température n'est pas trop rapprochée du point d'ébullition de celle des substances qui bout le plus bas, on mélange ces substances simplement dans un ballon ouvert, on introduit un thermomètre dans le mélange (fig. 8) et place le ballon dans un bain d'air; à cet effet, on pourra très bien employer un vase cylindrique en fer-blanc. Sa partie supérieure est recouverte d'un morceau de toile d'amiante, dans laquelle on a pratiqué une ouverture pour le col du ballon. Lorsqu'il s'agit d'atteindre la température d'ébullition d'un corps ou même de la dépasser, on dispose sur le ballon un *réfrigérant de* Liebig (1) (fig. 9). Il consiste en un tube de verre *aa* entouré d'un manchon métallique ou en verre ; entre les deux, on fait couler de l'eau froide. Dans le cas d'un point d'ébullition élevé, il suffit déjà de munir le ballon d'un long tube de verre ; dans ce cas, l'air ambiant opère une réfrigération suffisante (*réfrigérant à air*). On conçoit facilement le fonctionnement de ces réfrigérants : la vapeur qui s'échappe du ballon se condense dans le réfrigé-

---

(1) En réalité découvert par Weigel en 1771.

rant et le liquide reflue dans le ballon (*réfrigérant à reflux*). Lorsqu'il est nécessaire de chauffer des substances au delà de leur point d'ébullition, on les enferme dans un tube scellé en verre épais que l'on chauffe au bain d'huile (fig. 3).

19. *Distillation.* — On utilise, à cet effet, l'appareil représenté par la figure 10. Souvent il est recommandable d'éviter le contact des bouchons de liège ou de caoutchouc avec les vapeurs des liquides en ébullition; car ils sont attaqués et peuvent ainsi introduire des impuretés. Si, à la place d'un ballon ordinaire, on prend un *ballon à distillation fractionnée* (fig. 11) ayant un assez long col, les vapeurs sont éliminées par le tube incliné et n'arrivent pas ainsi en contact avec le bouchon.

20. Beaucoup de substances, qui se décomposent par l'ébullition sous la pression atmosphérique, peuvent être soumises à la vaporisation sous pression réduite, le point d'ébullition étant alors abaissé de beaucoup. Pour effectuer cette distillation sous pression réduite, on se sert de l'appareil représenté par la figure 12.

En *d* se trouve le liquide que l'on veut distiller. Dans ce dernier plonge un tube de verre *e* dont la pointe est finement étirée; dans ce tube se trouve un thermomètre. Lorsqu'on fait le vide au moyen de la trompe à eau *w*, il y a sans cesse des petites bulles d'air qui entrent par

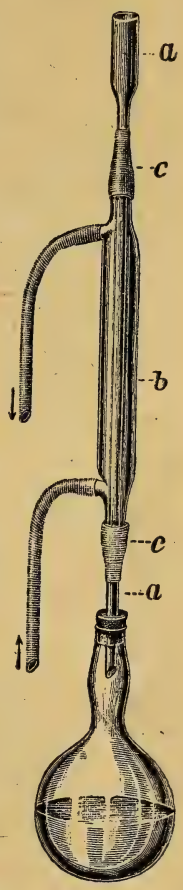


Fig 9.. Réfrigérant de Liebig.

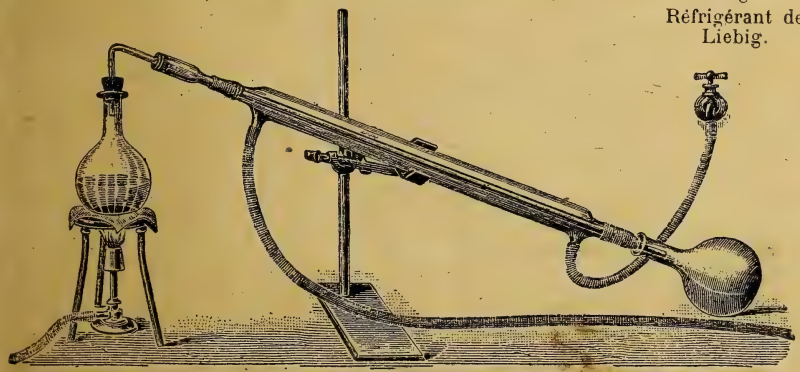


Fig. 10.
Appareil distillatoire.

la pointe étirée de *e*. On évite ainsi les *soubresauts* qui se produiraient et qui souvent sont très violents pendant l'ébullition prolongée. Ce phénomène provient de ce que le dégagement de vapeur n'a pas lieu régulièrement; pendant un moment, l'ébullition s'arrête et recommence subitement, accompagnée d'un abondant dégagement de vapeur, qui peut déterminer l'explosion du ballon. Les petites bulles d'air qui entrent sans interruption ont pour effet d'entretenir un dégagement régulier de vapeur, et par là une ébullition régulière. Le récipient *b* est refroidi par un filet d'eau *c; m* est un manomètre à mercure; le robinet *a* muni de deux trous permet, une fois la distillation terminée, de laisser entrer de l'air dans l'appareil, ou aussi d'interrompre rapidement la communication entre l'appareil distillatoire et la trompe, pour éviter le retour d'eau de la trompe.

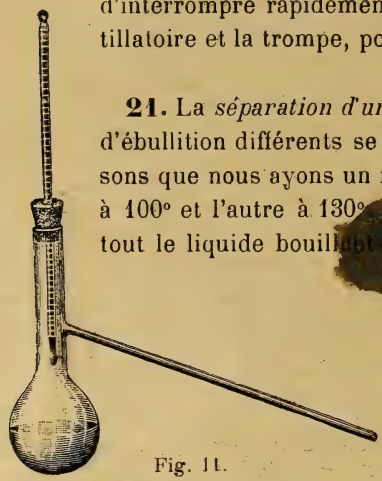


Fig. 11.
Ballon à distillation fractionnée.

21. La *séparation d'un mélange de substances volatiles* à points d'ébullition différents se fait par distillation *fractionnée*. Supposons que nous ayons un mélange de deux liquides dont l'un bout à 100° et l'autre à 130°. Au début de la distillation, ce sera surtout le liquide bouillant à 100° qui passera; vers la fin, celui qui bout à 130°.

Si l'on recueille donc séparément la partie qui passe jusqu'à 110° et de même celle qui distille entre 120-130°, on aura avec ces deux « fractions » déjà fait une séparation grossière, tandis que la fraction intermédiaire constitue encore un mélange.

Afin d'effectuer la séparation aussi complètement que possible, on continue l'opération de la façon suivante : la fraction de 100-110° est de nouveau distillée dans le ballon à distillation fractionnée jusqu'à ce que le thermomètre accuse 110°. Il reste alors encore une certaine quantité de liquide dans le ballon. On y ajoute la fraction intermédiaire, chauffe à l'ébullition et ne change de récipient que lorsque le thermomètre atteint de nouveau 110°. On distille maintenant dans le nouveau récipient jusqu'à ce que le thermomètre marque 120°, ajoute alors la fraction 120-130° et change le récipient lorsque le thermomètre est de nouveau à 120°. La partie qui distille ensuite est recueillie séparément. On répète ces opérations plusieurs fois, en recueillant les fractions dans des limites plus restreintes, par conséquent en multipliant leur nombre; on obtient ainsi, dans beaucoup de cas, une séparation presque complète.

La séparation peut s'effectuer bien plus rapidement et plus complète-

ment par l'emploi des tubes à distillation fractionnée (fig. 13), qui s'adaptent sur le ballon distillatoire. La vapeur se condense partiellement dans ces appareils, en particulier les parties les moins volatiles. Les vapeurs qui s'échappent du ballon distillatoire réchauffent le liquide dans les appareils de fractionnement; ceci a pour effet que, d'une part, les parties les plus

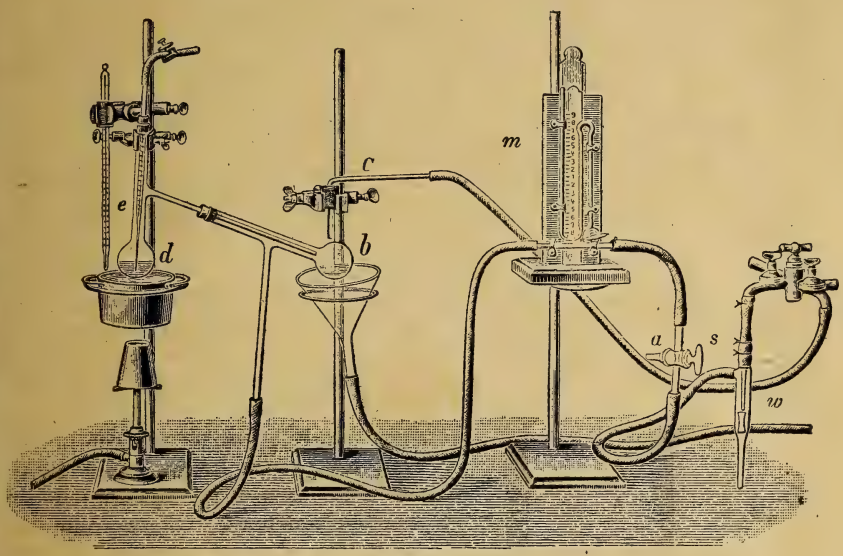


Fig. 12.
Appareil pour la distillation sous pression réduite.

volatiles se retransforment en vapeur et que, d'autre part, les parties les moins volatiles de ces vapeurs se condensent.

22. Les propriétés des mélanges liquides ne varient, en général, pas proportionnellement avec leur composition. S'il en était ainsi, on trouverait dans la représentation graphique ci-dessous (fig. 14) une ligne droite AB qui marquerait cette variation :

Sur l'abscisse, nous avons indiqué la composition des mélanges en molécules pour cent, sur l'ordonnée, en *A* et *B*, les valeurs des constantes physiques (tension de vapeur, point d'ébullition, poids spécifique, etc.), qui entrent en ligne de compte pour les substances pures A et B; sur la ligne AB se trouvent indiquées les valeurs de ces constantes dans les mélanges. La courbe ainsi obtenue s'écarte plus ou moins d'une ligne droite, comme le montre la figure 14.

Si nous considérons spécialement les points d'ébullition, les courbes pour les mélanges seront situées plus bas (*c*) ou plus haut (*b*) que ne l'indique le calcul d'après la règle des proportions. Dans certains cas, ces courbes des

points d'ébullition s'écartent de la droite au point de présenter des maxima et minima, comme les courbes *a* et *d*. Dans ces conditions, on ne peut pas, — du moins sous pression constante, — séparer le mélange par distillation fractionnée ; ceci est faisable, au contraire, pour les courbes des points d'ébullition *b* ou *c*. Car, dans un mélange, ce sera toujours la partie la plus volatile (bouillant le plus bas) qui distillera la première. La vapeur sera donc plus riche en *A*, le résidu en *B*. Lorsque les parties pures *A* et *B* sont ou plus ou moins volatiles qu'un mélange quelconque, — ce qui est le cas pour les courbes d'ébullition *b* et *c*, — une distillation fractionnée répétée devra finalement amener une séparation pratiquement complète de *A* et *B*. Mais, si la courbe d'ébullition présente un maximum ou un minimum, les mélanges correspondants seront ou les parties les plus volatiles ou les moins volatiles. En fractionnant, on aura donc toujours une fraction qui possède soit le point d'ébullition le plus haut, soit le plus bas, et qui ne pourra plus être séparée par distillation (sous pression constante). On peut encore le démontrer plus nettement de la façon suivante : considérons d'abord de nouveau une courbe d'ébullition *b*, sans maximum ni minimum. Etant donné que c'est toujours la partie la plus volatile qui passe d'abord à l'état de vapeur, ce sera, dans n'importe quel mélange, la vapeur se dégageant du liquide en ébullition qui contiendra plus de *A* que le liquide lui-même. Dans le cas d'un mélange de composition *b'*, la vapeur aura donc la composition *b* (fig. 15). La *courbe de la vapeur* *Ab'B* sera donc située plus haut que la courbe d'ébullition sur tout le trajet *AB*.

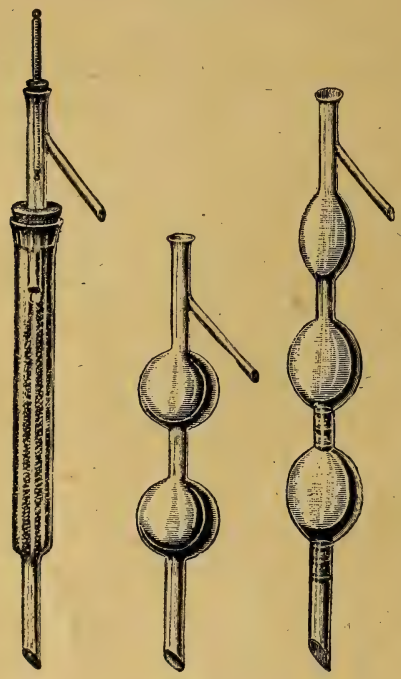


Fig. 13.
Tubes à distillation fractionnée de HEMPEL. WURTZ. LINNEMANN.

Si maintenant la courbe d'ébullition présente un maximum *b* (fig. 16), la vapeur sera sur le trajet *Ab* plus riche en *A* que le liquide dont elle se dégage ; par contre, sur le trajet *bB*, la vapeur sera plus riche en *B* que le liquide ; car maintenant c'est *B* qui est la partie la plus volatile (bouillant le plus bas). Il en résulte nécessairement qu'au maximum *b* la vapeur doit avoir exactement

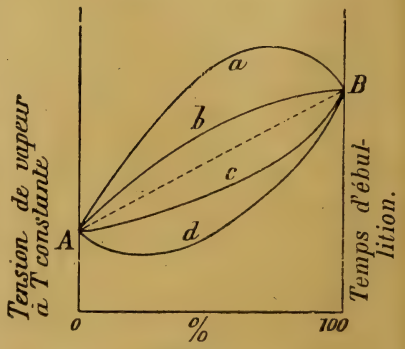


Fig. 14.

la même composition que le liquide, c'est-à-dire que le mélange ayant le point d'ébullition maximum distille d'une manière absolument constante, comme le ferait une substance homogène. On peut faire la démonstration analogue pour des mélanges de liquides à point d'ébullition minimum. Dans la représentation graphique, la courbe de la vapeur doit donc être tangente à la courbe d'ébullition en *b*, ainsi que le montre la figure 16.

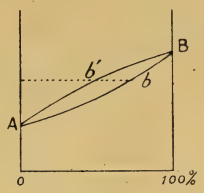


Fig. 15.

23. *Distillation dans la vapeur d'eau.* — Dans les recherches organiques, on a souvent affaire à un produit brut, souillé par des masses foncées ressemblant à du goudron ou de la poix. Pour l'en débarrasser, on utilise avantageusement la propriété qu'ont beaucoup de corps de se volatiliser lorsqu'on les chauffe dans la vapeur d'eau, c'est-à-dire lorsqu'on les soumet à la distillation dans un courant de vapeur d'eau; les impuretés résineuses restent comme résidu. La figure 17 représente une distillation de ce genre.

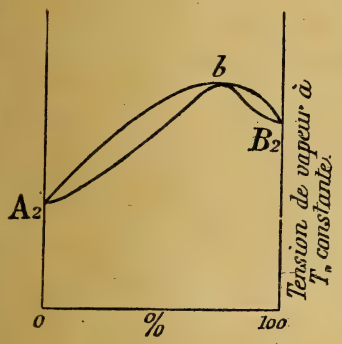


Fig. 16.

On fait bouillir de l'eau dans le vase métallique *a*, dont le col laisse passer un tube de dégagement *c* et un tube de sûreté *b*, et la vapeur qui se dégage est dirigée sur le fond du ballon *d* qui contient la substance. Une fois la distillation terminée, le refroidissement produit dans *a* une diminution de pression; l'équilibre s'établit grâce à une rentrée d'air par le tube *b*. Si l'on n'avait pas mis le tube de sûreté *b*, la pression extérieure eût fait passer le liquide de *d* en *a*.

La distillation dans un courant de vapeur rend, outre pour la purification, de bons services pour la séparation d'un mélange de substances dont une partie seulement se volatilise dans la vapeur d'eau. Le produit de la distillation présente, dans le cas des substances non solubles dans l'eau, un trouble laiteux; cela provient de ce que ces substances se trouvent en suspension dans l'eau sous forme de gouttelettes huileuses, qui se rassemblent bientôt pour former une couche liquide huileuse, soit à la surface soit au fond de l'eau.

En distillant dans la vapeur d'eau, on a, dans la plupart des cas, affaire à deux liquides (l'eau et la substance qui distille) qui ne sont pas miscibles en toutes proportions. Considérons le cas limite, c'est-à-dire que les liquides

soient tout à fait insolubles l'un dans l'autre. Dans ce cas, la tension de vapeur de l'un des liquides ne sera nullement influencée par la présence de l'autre liquide. Si l'on porte le mélange à l'ébullition, la somme des tensions

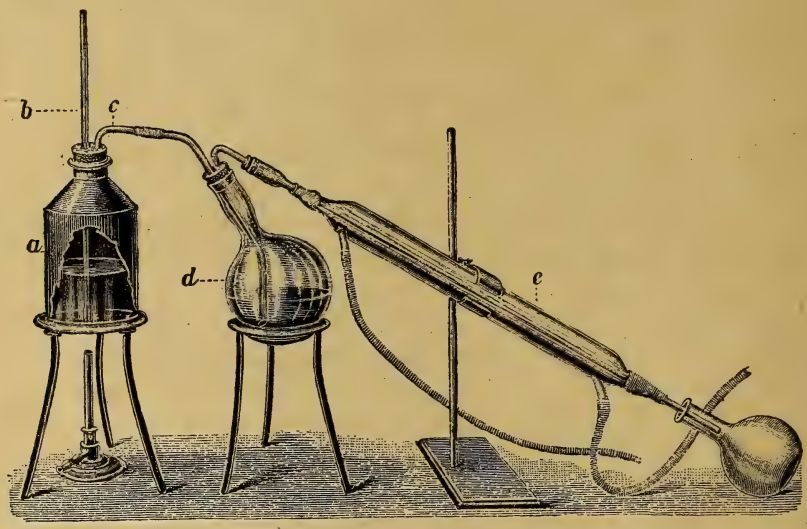


Fig. 17.
Distillation dans la vapeur d'eau.

de vapeur des deux composants sera égale à la pression atmosphérique, puisque le liquide est à l'ébullition. Le point d'ébullition doit être inférieur à celui des deux corps (eau et substance organique) qui bout le plus bas à la pression ordinaire; car la pression partielle doit être nécessairement plus petite que la pression totale qui est égale à la pression atmosphérique. On obtient donc, par la distillation dans un courant de vapeur, le même résultat que par distillation sous pression réduite, à savoir la volatilisation de la substance à une température qui est inférieure à son point d'ébullition sous pression ordinaire.

On n'a donc pas affaire à une action spécifique de la vapeur d'eau; la seule condition pour qu'une distillation dans la vapeur d'eau soit possible, c'est que la substance possède déjà dans le voisinage de 100° une tension de vapeur notable. De ce point dépend aussi si la substance passe vite ou lentement avec la vapeur d'eau. Soit p_1 la tension de vapeur de la substance pendant la distillation, d_1 sa densité de vapeur, p_2 et d_2 les grandeurs correspondantes pour l'eau; les quantités d'eau et de substance, qui passent ensemble à la distillation, sont alors dans le rapport $p_1\ d_1 : p_2\ d_2$. Lorsque ce rapport est grand, la substance distillera avec une petite quantité d'eau; l'inverse se passera lorsque $p_1\ d_1 : p_2\ d_2$ est petit.

Voici un exemple : Un mélange de nitrobenzène et d'eau bout sous la

pression de 760 mm. à la température de 99°. La vapeur d'eau a, dans ces conditions, une tension de 733 mm., la vapeur du nitrobenzène de 27 mm. Le poids moléculaire de l'eau étant 18, celui du nitrobenzène 123, les quantités d'eau et de nitrobenzène qui passent ensemble à la distillation, seront dans le rapport de $733 \times 18 : 27 \times 123$, c'est-à-dire environ 4 : 1. Malgré la faible tension de vapeur du nitrobenzène à la température d'ébullition du mélange, ce composé passe néanmoins assez rapidement à la distillation, ainsi qu'il résulte de ce rapport, parce que le poids moléculaire de l'eau est faible, celui du nitrobenzène élevé. Même lorsque la substance organique ne possède, à la température d'ébullition de son mélange avec l'eau qu'une tension de vapeur de 10 mm., la distillation s'effectue encore assez rapidement dans la vapeur d'eau.

24. Pour *séparer deux liquides non miscibles*, on se sert de l'*entonnoir à décantation* (fig. 18) dont la douille est munie d'un robinet. Cet appareil s'emploie aussi pour faire des *épuisements*, c'est-à-dire pour extraire une substance de sa solution aqueuse en l'agitant avec un autre liquide non miscible avec l'eau, par exemple l'*éther*, *éther de pétrole*, *le chloroforme*, *le sulfure de carbone*, etc. A cet effet, on verse la solution aqueuse dans l'entonnoir à décantation, ajoute de l'éther ou du chloroforme, etc., ferme l'entonnoir avec le bouchon de verre et agite énergiquement les deux liquides. L'éther s'empare d'une partie de la substance dissoute dans l'eau. Ensuite, on laisse monter la solution éthérée à la surface et on la sépare de l'eau en ouvrant le robinet, après avoir enlevé le bouchon. Puis on élimine d'abord, au moyen du chlorure de calcium ou d'un autre déshydratant, l'eau qui a été dissoute par l'agitation dans l'éther, et finalement on le distille.

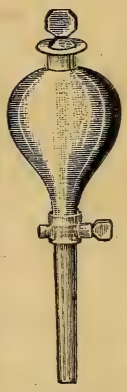


Fig. 18. Entonnoir à décantation.

L'épuisement mènera rapidement au but, lorsque la substance que l'on veut extraire de la solution aqueuse est difficilement soluble dans l'eau, mais facilement dans l'éther ; on pourra alors, en répétant plusieurs fois l'opération avec de l'éther frais, épuiser la solution aqueuse presque complètement. Mais, dans le cas contraire, lorsque la substance est facilement soluble dans l'eau, difficilement dans l'éther, il faut répéter très souvent l'épuisement, et encore n'obtient-on qu'une extraction incomplète.

Lorsqu'on ajoute à deux liquides non miscibles une substance qui est soluble dans chacun d'eux, elle se dissout dans les deux liquides, et il s'établit un équilibre d'après la *loi de* Berthelot, qui dit que la *substance se partage entre les deux dissolvants de telle façon, que ses concentrations dans chacun d'eux sont dans un rapport constant.* Si une quantité l du premier solvant (eau) contient une quantité x_0 de la substance dissoute, et si l'on agite cette

solution avec une quantité m du second solvant (éther), on peut, en appelant x_1 la quantité qui reste dans le premier solvant, établir l'équation suivante :

$$\frac{x_1}{l} = c \cdot \frac{x_0 - x_1}{m} \quad \text{ou} \quad x_1 = x_0 \left(\frac{cl}{m + cl}\right),$$

$\frac{x_1}{l}$ et $\frac{x_0 - x_1}{m}$ représentant les deux concentrations; c est une constante (*le coefficient de partage*).

Pour un second épuisement avec la même quantité m du second solvant, on aura :

$$\frac{x_2}{l} = c \frac{x_1 - x_2}{m}$$

et en substituant x_1 de la première équation :

$$x_2 = x_0 \left(\frac{cl}{m + cl}\right)^2$$

et pour n épuisements :

$$x_n = x_0 \left(\frac{cl}{m + cl}\right)^n;$$

c'est-à-dire que x_n, la quantité qui reste dans le premier solvant (eau) sera d'autant plus petite que n sera grand et la fraction

$$\frac{cl}{m + cl}$$

petite, c'est-à-dire d'autant plus que m (quantité d'éther) sera grand et c petit. Il n'est pas possible de faire un épuisement complet $\left(\frac{cl}{m + cl}\right)^n$ pouvant bien se raprocher de zéro sans jamais atteindre cette valeur.

Un exemple fera encore mieux comprendre cette formule : Prenons, pour cela, une solution d'acide benzoïque dans un lit. d'eau; la question est de savoir combien de fois celle-ci devra être épuisée par 200 cm³ d'éther pour extraire à peu près tout l'acide de l'eau. Dans ce cas, l est donc $= 1000$ cm³, $m = 200$ cm³; les observations ont fait attribuer à c, en chiffres ronds, la valeur $\frac{1}{80}$, c'est-à-dire qu'à l'état d'équilibre, la concentration de l'acide benzoïque dans l'éther est $= 80$, si l'on prend celle dans l'eau $= 1$. Si l'on introduit ces valeurs dans la formule on aura :

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{cl}{m + cl} = \frac{1000 \times {}^1/_{80}}{200 + 1000 \times {}^1/_{30}} = {}^1/_{17}.$$

Cela veut dire que les 200 cm³ d'éther ne laissent, après un seul épuisement, que $^1/_{17}$ de la quantité totale d'acide benzoïque dans l'eau. Après trois

épuisements avec chaque fois 200 cm³ d'éther, il n'y reste que $(^1/_{17})^3 = \frac{1}{4913}$ d'acide, de sorte que pratiquement l'eau se trouve épuisée.

Pour l'acide succinique, c est $= 6$. Après avoir fait *un* épuisement d'un litre de solution aqueuse de l'acide avec 200 cm³ d'éther, il y a dans l'eau encore la $\frac{6000}{200+6000} = \frac{30^{me}}{31}$ partie de tout l'acide, de sorte que, dans ce cas, il faudra répéter plusieurs fois l'opération jusqu'à ce que la solution aqueuse soit épuisée.

Il est plus avantageux de répéter l'épuisement avec des petites quantités de dissolvant, plutôt que de le faire en une fois avec tout le dissolvant, ainsi qu'on le verra à l'exemple suivant. Supposons que l'on veuille épuiser une solution aqueuse d'une substance quelconque avec du benzène et que le coefficient de partage soit $\frac{1}{2}$. Si alors on utilise en une fois pour 1 *l* de solution 1 *l* de benzène, il restera encore $\frac{\frac{1}{2}}{1+\frac{1}{2}} = \frac{1}{3}$ de la substance dans la solution aqueuse. Si l'on fait l'épuisement en deux fois avec $\frac{1}{2}$ *l* de benzène, il restera la première fois $\frac{\frac{1}{2}}{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} = 1/2$ de substance dissoute ; la seconde fois $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. Avec la même quantité de benzène on est donc allé plus loin dans le dernier cas que dans le premier. Au point de vue théorique, le plus avantageux serait de répéter l'épuisement à l'infini avec des quantités infinitésimales, ainsi qu'il résulte du calcul au moyen de la formule indiquée ci-dessus.

25. La *séparation des mélanges de corps solides* est basée, en général, sur la différence de solubilité. Lorsque, de deux corps, l'un est insoluble dans l'eau et l'autre soluble, le procédé sera des plus simples. Mais lorsque les deux substances sont solubles dans le solvant, alors il faudra s'adresser à la *cristallisation fractionnée*. On dissout, pour cela, le mélange dans le moins possible de dissolvant à chaud et laisse refroidir. Le corps le moins soluble cristallise d'abord. Dès que l'on voit se déposer des cristaux de l'autre corps, on décante

Fig. 19. Entonnoir en porcelaine percé de trous.

Fig. 20. Fiole à succion.

les eaux mères; en continuant à refroidir ou en concentrant cette solution par évaporation, elle laissera cristalliser l'autre corps.

En répétant plusieurs fois cette opération, on pourra obtenir une séparation complète. Il peut arriver qu'une pareille séparation soit accompagnée de difficultés, même lorsque les substances pures présentent une grande différence de solubilité, la solubilité d'un corps pouvant être complètement modifiée par la présence d'un autre corps. Les dissolvants que l'on emploie sont l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, le benzène, etc.

La *séparation des solides et des liquides* se fait par filtration avec ou sans aspiration; l'emploi de l'entonnoir de porcelaine percé de trous (fig. 19) est très avantageux pour cette opération. La « succion » peut aussi s'effectuer en plaçant dans un entonnoir en verre un disque percé de trous, sur lequel on met une rondelle de papier à filtrer. On dispose ensuite l'entonnoir, maintenu par un bouchon percé, sur la fiole de succion (fig. 20), qui est en communication avec une trompe à eau.

26. On a pu voir, dans les chapitres précédents, quelles sont les opérations à effectuer pour préparer les corps à l'état de pureté : les solides sont purifiés par des cristallisations répétées, les liquides par distillation. Comme *indice de la pureté* d'un corps on peut considérer, à la rigueur, l'invariabilité d'une constante physique quelconque, lorsqu'on soumet ce corps à une nouvelle purification. On se sert avant tout de la constance du *point de fusion* et du *point d'ébullition* pour juger de la pureté d'une substance. La détermination de ces grandeurs est chose facile; la présence d'une trace d'impureté a déjà une influence appréciable sur le point de fusion. La détermination du point de fusion sert aussi très souvent à identifier les corps. Ainsi, lorsqu'on a obtenu un composé que l'on suppose être identique à un autre composé déjà connu, cette supposition trouvera un point d'appui important si le point de fusion de ce composé concorde avec celui du composé connu. Les déterminations des points de fusion et d'ébullition sont des opérations courantes en chimie organique.

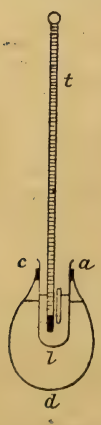


Fig. 21. Détermination du point de fusion.

Il est encore préférable, pour identifier un corps, de le mélanger avec celui que l'on soupçonne être identique à lui. Si la supposition est fondée, le point de fusion, une fois le mélange fait, devra être le même qu'avant; dans le cas contraire, on le trouve notablement inférieur.

Pour *déterminer le point de fusion*, on introduit une

petite quantité de substance dans un petit tube capillaire (fig. 21) à parois minces et fermé dans le bas, et adapte ce tube à un thermomètre *t* qui plonge dans un liquide à point d'ébullition élevé, par exemple de l'huile d'olive, de la paraffine liquide, de l'acide sulfurique concentré, qui se trouve dans le tube *abc* Pour maintenir le petit tube, on le touche à sa partie supérieure avec une goutte du liquide avant de le réunir au thermomètre, auquel il reste collé par adhésion. Le vase *abc* pend librement dans un petit ballon, qui, lui-même, est rempli d'huile. En chauffant *adc* sur flamme libre, l'échauffement de *abc* se fait progressivement et on peut observer très nettement la fusion de la substance. A ce moment, on fait la lecture au thermomètre.

On peut encore déterminer le point de fusion au moyen du *bloc Maquenne*. C'est un bloc de laiton portant des petites cavités dans lesquelles on place la substance à expérimenter. Il est percé longitudinalement d'un trou où l'on met le thermomètre, de façon que toute la colonne de mercure soit entrée dans le bloc de laiton.

Le *point d'ébullition* s'observe en portant la substance à examiner à l'ébullition dans un petit ballon à distillation fractionnée, dont la tubulure latérale est soudée très haut. On se sert, dans ce cas, de thermomètres raccourcis, afin que la colonne de mercure soit exposée sur toute sa longueur à la vapeur du liquide en ébullition. Leur échelle commence à des températures variables et ne comprend toujours qu'un petit intervalle de température (par exemple 50°). Une série de 6-7 thermomètres raccourcis suffit pour aller de 0 à 360°.

27. A côté de la détermination du point de fusion et du point d'ébullition, il y a souvent encore d'autres constantes physiques — comme, par exemple, le *poids spécifique* — qui ont leur importance pour la différenciation des composés organiques. Pour déterminer le *poids spécifique* des liquides, on se sert du *pycnomètre*, dont nous reproduisons (fig. 22) une forme très pratique. Il consiste en deux tubes capillaires *aab* et *ddc* qui renferment un tube élargi *bc*. Les extrémités *aa* et *dd* sont munies d'une échelle divisée en millimètres. On détermine d'abord la capacité du vase et l'intervalle d'une division à l'autre ; pour cela, on remplit à diverses reprises jusqu'à des marques différentes avec de l'eau ayant la même température, et on pèse. Ensuite, on remplit le vase avec le liquide dont on veut déterminer la densité, on lit la position des ménisques dans les tupes capillaires et pèse de nouveau. Ceci fait, on calcule le nombre cherché.

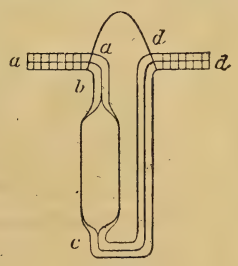


Fig. 22.
Pycnomètre.

Le cœfficient de dilatation des solutions organiques est presque toujours supérieur à celui de l'eau. Aussi leur poids spécifique varie-t-il notablement

avec la température ; en moyenne cette variation est de 0.001 pour une différence de température de 1°. MENDELEJEFF a démontré que le poids spécifique d'un grand nombre de liquides pouvait à différente température être représenté par la formule $D_t = D_0 (1 - ct)$, D étant le poids spécifique à 0° ou $t°$ et c une constante qui dépend de la nature du liquide. Si l'on divise le poids moléculaire d'une substance par son poids spécifique, on obtient le volume moléculaire.

Une autre constante, qui a son importance pour bien des composés, est la *rotation du plan de polarisation.*

Différents composés, tels que l'essence de térébenthine, une solution

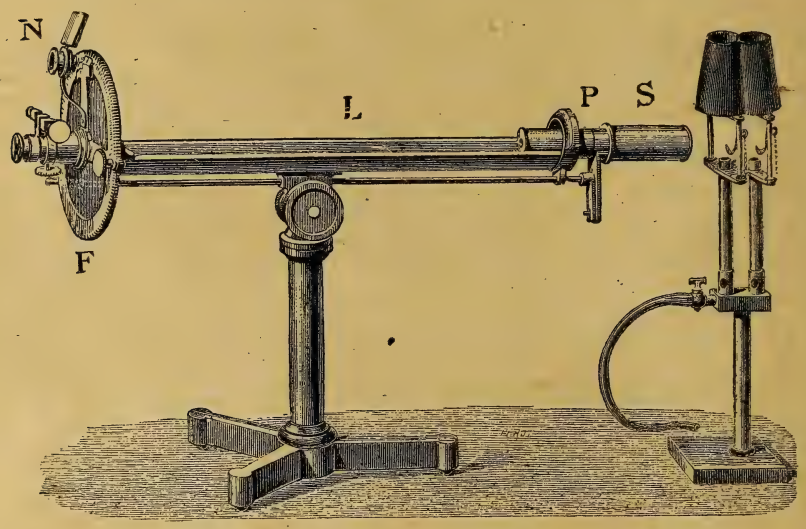


Fig. 23.
Polarimètre Laurent.

sucrée, etc., dévient le plan de vibration du rayon lumineux polarisé soit à droite ou à gauche. On appelle les composés qui présentent cette propriété, selon le cas, *dextrogyres* ou *lévogyres*, ou, d'une façon générale, *optiquement actifs*. Pour mesurer la rotation, on a construit les *polarimètres ;* on emploie fréquemment celui de LAURENT (fig. 23).

L'extrémité *S* de l'appareil, qui se trouve du côté de la source lumineuse, est destinée à recevoir un cristal de bichromate de potasse ; ce cristal a pour but de rendre la flamme plus monochromatique ; il peut s'enlever suivant le cas. Dans la partie *P* de l'appareil, la lumière est polarisée ; elle traverse ensuite un tube qui est placé dans une règle *L* en bronze ; le tube, dont on connaît exactement la longueur (100-500 mm), contient la liqueur ou la solution dont on veut étudier l'activité optique ; la partie *NF* de l'appareil sert à mesurer la valeur de la rotation.

La rotation est proportionnelle à la longueur du tube. La grandeur du pouvoir rotatoire d'un composé (angle de rotation) peut s'exprimer de différentes

manières. On indique, par exemple, la déviation que produit une substance pour une longueur de tube déterminé, c'est-à-dire l'angle, dont on fait la lecture directement à l'appareil. On le désigne par α. Le *pouvoir rotatoire spécifique* est exprimé par $[\alpha]$ et calculé d'après la formule :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\,d},$$

dans laquelle l représente la longueur du tube, α l'angle de déviation observé et d le poids spécifique.

La grandeur de la déviation dépend de la couleur de la lumière, de la température et dans le cas des solutions de la nature du dissolvant et de la concentration. Dans beaucoup de cas, on se sert, pour la mesure, de la lumière jaune du sodium, dont la longueur d'onde correspond à la ligne D du spectre solaire. Ceci s'exprime par le symbole :

$$[\alpha]_D.$$

De grande importance dans les recherches organiques est la *détermination de l'indice de réfraction* des solutions. Les appareils nécessaires sont décrits dans les traités de physique. L'indice de réfraction n dépend de la couleur de la lumière ; généralement on le détermine pour les trois raies principales du spectre de l'hydrogène, pour la raie jaune du sodium ou pour les cinq raies brillantes de l'hélium. La différence dans la réfraction de diverses couleurs s'appelle *dispersion ;* elle s'utilise également dans les recherches organiques.

De plus, la réfraction dépend de la température, par conséquent aussi du poids spécifique de la solution. Lorentz (Leyde) et Lorenz (Copenhague) ont trouvé par l'étude théorique que la valeur de

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}, \qquad \frac{n^2-1}{n+0{,}4}\cdot\frac{1}{d}$$

Formule de Lorentz. Formule de Eijkman.

dans laquelle d représente le poids spécifique, devait être indépendante de la température. Ceci se trouve dans de très nombreux cas confirmé par l'expérience. Bien mieux encore, la formule empirique de *Eijkman* reste constante même dans des limites de température considérables. Si l'on multiplie ces formules par le poids moléculaire M, on obtient la valeur :

$$\mathfrak{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} \qquad \mathfrak{M} = \frac{n^2-1}{n+0{,}4}\cdot\frac{M}{d}$$

qui portera le nom de *réfraction moléculaire.* Nous verrons plus loin comment on utilise cette valeur.

Pour ce qui concerne la *conductibilité moléculaire,* consultez le § **92.**

Division de la Chimie organique.

28. On divise les composés du carbone en deux grandes classes : L'une comprend les *composés aliphatiques* (1) ou *corps gras*, l'autre les *composés cycliques*.

Les composés de la première classe portent aussi le nom de « corps gras », parce que les graisses du règne animal et végétal en font partie ; le nom de l'autre classe provient de ce que dans ses composés on admet une chaîne atomique fermée (2).

Les *corps gras* comprennent tous les composés qui dérivent du *méthane* CH^4 ; parmi les composés cycliques les composés *aromatiques* sont les plus intéressants ; ils ont reçu ce nom parce que beaucoup d'entre eux possèdent une odeur agréable ; ils se rattachent au *benzène* C^6H^6. Nous verrons plus loin qu'il existe entre composés aliphatiques et aromatiques des différences importantes, relatives à leurs propriétés générales.

---

(1) De ἄλειφαρ, qui signifie « graisse ».
(2) De κύκλος, cercle.

PREMIÈRE PARTIE

CORPS GRAS

(Composés aliphatiques.)

HYDROCARBURES SATURÉS

29. Les corps gras ont été définis au § **28** comme composés pouvant être considérés comme descendants, *dérivés* du *méthane* CH^4. Nous commencerons donc par l'étude de cet hydrocarbure.

La méthane se rencontre dans les gaz d'origine volcanique. Il se dégage des houillères, lorsqu'on exploite ces mines; de là il a reçu le nom de *grisou*. On l'appelle aussi *gaz des marais*, parce qu'il se trouve dans les gaz qui se dégagent des boues marécageuses. Il prend naissance dans la distillation sèche de la houille et forme ainsi une partie constituante du gaz d'éclairage.

On peut préparer le méthane par différentes méthodes :

1° D'après la synthèse de Berthelot. Ce dernier fit passer dans un tube un mélange de H^2S et CS^2 sur du cuivre chauffé au rouge; la réaction est la suivante :

$$2\,H^2S + CS^2 + 4\,Cu = 4\,CuS + CH^4.$$

CS^2 et H^2S pouvant être obtenus directement à partir des éléments, cette réaction représente une synthèse du méthane.

2° Par synthèse directe à partir des éléments : on recouvre du nickel divisé, obtenu par réduction de l'oxyde, d'une mince couche de suie (par décomposition préalable de méthane) et chauffe dans un courant d'hydrogène. Le nickel n'agit dans ce cas que comme catalyseur. Il s'établit un équilibre pour 51 0/0 de méthane à 475° et sous une pression totale de 1 atmosphère.

Le carbone et l'hydrogène peuvent même se combiner sans la présence d'un catalyseur ; dans ce cas, on trouve l'équilibre à 1200° pour environ 0.35 0/0 de méthane.

3° Par la méthode de Sabatier et Senderens, c'est-à-dire par réduction de l'oxyde de carbone ou de l'anhydride carbonique par l'hydrogène :

$$CO + 6H = CH^4 + H^2O ; \qquad CO^2 + 8H = CH^4 + 2H^2O,$$

réactions qui s'effectuent quantitativement sous l'action catalytique du nickel divisé (réduit de l'oxyde) entre 250 et 300°.

4° En mettant le carbure d'aluminium au contact de l'eau :

$$C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 4Al(OH)^3.$$

C'est la meilleure méthode pour préparer le méthane.

Pour les autres modes de préparation, voir les §§ **81** et **88**.

30. *Propriétés physiques et chimiques.*

Le *méthane* est un gaz inodore, incolore et inflammable. Son poids spécifique est = 0.559 (l'air étant = 1) ; sa pression critique est de 55 atmosphères, la température critique — 82°. Le méthane liquéfié bout à — 165° et se solidifie à — 186°. Il est peu soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool. L'étincelle d'induction ou l'arc électrique le décompose en ses éléments, carbone et hydrogène. Les oxydants, tels que l'acide azotique, l'acide chromique, etc., ne l'attaquent pas, ou du moins très lentement. De même l'acide sulfurique concentré est sans action sur lui. Il brûle avec une flamme peu éclairante. Son mélange avec l'air atmosphérique ou l'oxygène ($CH^4 + 2O^2 = CO^2 + 2H^2O$) détone violemment lorsqu'on le met au contact d'une flamme. Ces mélanges gazeux se produisent dans les houillères et c'est à eux qu'il faut attribuer les coups « de grisou ». Le chlore et le brome agissent sur le méthane en remplaçant ses atomes d'hydrogène, avec formation simultanée d'acide halogéné ; par exemple :

$$CH^4 + 2Cl = CH^3Cl + HCl.$$

Le remplacement dans un composé d'un atome par un autre atome de valence correspondante s'appelle *substitution*. Si l'on fait agir un excès de brome ou de chlore, il se forme finalement CCl^4 ou CBr^4.

31. Il existe toute une série d'hydrocarbures qui, dans leurs propriétés chimiques générales, sont absolument analogues au méthane. Ces composés sont l'*éthane* C^2H^6, le *propane* C^3H^8, le *butane* C^4H^{10}, le *pentane* C^5H^{12}, l'*hexane* C^6H^{14}, etc., le *pentatriacontane* $C^{35}H^{72}$ et encore d'autres avec plus d'atomes de carbone dans leur molécule. On peut les exprimer d'une façon générale par la formule C^nH^{2n+2}, qui est applicable aussi au méthane

($n = 1$). Comme le méthane, tous les termes de cette série résistent à l'oxydation et ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique concentré ; tandis que sous l'action des halogènes, l'hydrogène est substitué avec formation de combinaisons telles que $C^nH^{2n+1}Cl$, $C^nH^{2n}Cl^2$, etc.

Les termes supérieurs de ces hydrocarbures peuvent se préparer en partant des termes inférieurs. On peut ainsi obtenir l'éthane en partant du méthane, en y substituant un atome d'hydrogène par un halogène et en faisant agir du sodium sur le composé halogéné obtenu (réaction de Wurtz) :

$$2\,CH^3I + Na^2 = C^2H^6 + 2\,NaI.$$

Le propane pourrait se préparer d'après la réaction suivante :

$$CH^3I + C^2H^5I + 2\,Na = C^3H^8 + 2\,NaI\,;$$

ou plus généralement : C^nH^{2n+2} par l'action du sodium sur

$$C^m H^{2m+1} I + C^p H^{2p+1} I,$$

où $m + p$ est $= n$.

Lorsque, par exemple, on fait agir, d'après cette réaction, du sodium sur un mélange de C^2H^5I et CH^3I, il ne se forme pas seulement du propane $C^2H^5CH^3$, mais $2C^2H^5I$ donne aussi naissance à C^4H^{10} et $2CH^3I$ à C^2H^6 ; on aura donc comme résultat la formation de trois hydrocarbures ; c'est ce qui se produit toujours dans cette synthèse.

Puisque l'on peut préparer le méthane synthétiquement, il en résulte qu'il sera possible de préparer artificiellement chaque hydrocarbure C^nH^{2n+2}.

32. *Nomenclature.* On reconnaît à la terminaison « ane » qu'un hydrocarbure appartient à la série C^nH^{2n+2}.

Les quatre premiers termes s'appellent méthane, éthane, propane, butane. Les noms des termes supérieurs sont formés au moyen du nombre grec qui correspond au nombre des atomes de carbone contenus dans une molécule. Ainsi, C^8H^{18} s'appellera *octane*, $C^{12}H^{26}$ *dodécane*, $C^{31}H^{64}$ *hentriacontane*, etc.

Nous aurons souvent à considérer, dans la suite, des restes (radicaux) monovalents, caractérisés par la terminaison « yle », qui n'existent pas à l'état libre et que l'on peut se représenter comme étant formés par élimination d'un atome d'hydrogène dans les hydrocarbures C^nH^{2n+2}. Le radical CH^3 s'appelle *méthyle*, C^2H^5 *éthyle*, C^3H^7 *propyle*, C^4H^9 *butyle*, $C^{12}H^{25}$

dodécyle, etc. Ces groupements atomiques, dont la formule générale est C^nH^{2n+1}, portent plus généralement la désignation d'*alcoyles*.

Les hydrocarbures C^nH^{2n+2} eux-mêmes sont désignés sous le nom d'hydrocarbures *saturés* ou *hydrocarbures limites*, parce qu'ils sont saturés d'hydrogène, c'est-à-dire que la capacité de saturation par l'hydrogène a atteint sa limite. Par suite de l'inactivité qu'ils présentent au point de vue chimique, on les appelle aussi *paraffines* (la paraffine du commerce est un mélange des termes supérieurs); le mot paraffine dérive de *parum affinis* : peu d'affinité.

On nomme parfois toute la série d'après son premier terme : la *série du gaz des marais*.

33. *État naturel.* — Les hydrocarbures C^nH^{2n+2} se rencontrent abondamment dans la nature. Le pétrole américain brut consiste en un mélange de plusieurs de ces composés, des premiers termes jusqu'aux termes les plus élevés. On commence par traiter par les acides et les alcalis pour éliminer les impuretés qui ne sont pas des hydrocarbures C^nH^{2n+2}. La distillation fractionnée donne alors principalement trois produits : La partie la plus volatile, qui porte le nom d'*éther de pétrole*, *benzine de pétrole*, *naphte ou ligroïne* et qui distille entre 40 et 150°, contient les termes inférieurs, essentiellement C^6H^{14}, C^7H^{16} et C^8H^{18}.

La ligroïne a un emploi répandu comme combustible dans les moteurs et comme dissolvant des graisses, huiles et résines ; aussi s'en sert-on comme eau à détacher, pour le nettoyage des vêtements (nettoyage chimique).

La consommation de plus en plus importante de ces produits, surtout pour les moteurs, a conduit à une méthode de décomposition (cracking des Américains), dans laquelle les fragments de pétrole brut bouillant à température plus élevée, qui s'amassaient et étaient sans grande valeur, sont soumis à la distillation à une température d'environ 500° sous une pression d'environ 12 atmosphères; les molécules des hydrocarbures supérieurs se décomposent ainsi en molécules inférieures et l'on obtient de nouveau une huile légère.

La partie qui distille entre 150 et 300° est le *pétrole* proprement dit (kérosène); on en emploie des quantités considérables pour le chauffage et l'éclairage.

Les résidus du pétrole brut, qui, à 300°, n'ont pas encore passé à la distillation et sont restés dans le vase distillatoire, servent à la fabrication de la *vaseline*, qui constitue une masse semi-solide, blanche à l'état de

pureté et qui sert en pharmacie pour les pommades à la place de graisses. On l'emploie aussi pour enduire les organes délicats des machines et pour le graissage d'objets métalliques qu'il s'agit de garantir contre la rouille ; elle mérite d'être préférée aux graisses, car celles-ci deviennent acides (rances) avec le temps et attaquent les parties métalliques, tandis que la vaseline est neutre et ne s'altère pas à l'air.

La *paraffine* est constituée par un mélange des plus hauts termes de la série C^nH^{2n+2}. Dans certaines sortes de pétrole brut, par exemple dans celui qu'on exploite sur l'île de Java, on rencontre ces termes supérieurs en quantités considérables, tandis que le pétrole américain n'en contient que de petites quantités. La *paraffine liquide* s'obtient dans l'industrie de paraffine allemande par distillation fractionnée du goudron de lignite, obtenu par traitement du charbon de terre sulfureux. La *cire minérale* ou *ozokérite* se rencontre en Galicie ; elle se compose principalement de paraffine.

L'*asphalte* (1), qui est constitué par un mélange d'hydrocarbures supérieurs contenant aussi des traces de composés oxygénés, azotés et sulfurés, se rencontre très abondamment sur l'île Trinidad, dans le célèbre lac d'Asphalte. L'asphalte artificiel est un produit d'oxydation des fractions de pétroles à points d'ébullition plus élevés, de même que la paraffine chauffée pendant quelque temps à température élevée absorbe de l'oxygène de l'air et se colore en brun. D'autre part, la poix qui est le résidu de la distillation du goudron de houille est employée comme asphalte artificiel.

34. Le pétrole est accumulé à l'intérieur de la terre et s'extrait par des forages pouvant atteindre jusqu'à 600 mètres de profondeur ; il paraît avoir pris naissance dans des matières grasses qui ont été soumises à de hautes températures en même temps qu'à de fortes pressions. Cette hypothèse se trouve corroborée par une synthèse. En distillant de l'huile de foie de morue ou d'autres huiles sous pression, on obtient une huile qui présente de grandes ressemblances avec le pétrole naturel.

Les avis sont encore très partagés en ce qui concerne l'origine des quantités énormes de graisses qui auraient donné naissance au pétrole. L'hypothèse de Potonié est une des meilleures. D'après elle, la vase en putréfaction (sapropelium) qui est une matière riche en graisse en constituerait l'origine. Elle se forme dans les eaux douces de peu de profondeur, où vit et nage une faune et une flore de dimensions très petites (microplancton). Elle se multiplie très rapidement ; toutefois l'existence de ces individus est

(1) ἄσφαλτος = invariable.

de courte durée. Ainsi s'amassent au fond des quantités importantes de microplancton mort qui s'y décompose en formant du sapropelium.

L'hypothèse de la formation du pétrole par l'action de l'eau sur certains carbures métalliques est devenue fort peu probable par suite de la découverte que presque tous les pétroles sont optiquement actifs et doivent, par conséquent, être formés de matières organiques optiquement actives ; de plus, par le fait que le pétrole ne se rencontre jamais dans les formations géologiques très anciennes, mais exclusivement dans celles où l'on trouve déjà des végétaux et des animaux.

Séries homologues.

35. Les hydrocarbures saturés, C^nH^{2n+2}, diffèrent dans leur constitution par un ou plusieurs CH^2, comme l'indique la formule générale. Mais cette différence n'a que peu d'influence sur les propriétés chimiques. Les composés organiques qui présentent d'une façon générale de grandes ressemblances dans leurs propriétés chimiques, mais diffèrent dans leur constitution par un CH^2 ou un multiple en nombres entiers, sont dits *homologues* (1). Ces composés peuvent être groupés en séries qui s'élèvent régulièrement d'une teneur en atomes de carbone moins élevée à une teneur plus élevée et que l'on désigne par *séries homologues*.

On conçoit facilement combien l'étude de la chimie organique se trouve simplifiée par l'existence des séries homologues. Au lieu d'être obligé d'étudier les propriétés chimiques de chaque composé, il suffit dans une série homologue, de connaître, dans ses grandes lignes, un des termes pour connaître les propriétés des autres termes de la série; nous disons dans ses grandes lignes, car chaque terme d'une série homologue possède, à côté des propriétés que présentent aussi les autres termes, encore ses propriétés particulières, individuelles. Dans ce traité, nous ne nous occuperons qu'exceptionnellement de ces dernières, car il ne faut en tenir compte que dans une étude plus approfondie de la chimie organique.

36. Les *propriétés physiques* des termes d'une série homologue varient, en général, régulièrement avec le nombre croissant d'atomes de carbone. Ceci s'applique, par exemple, au point de fusion et au point

---

(1) ὁμόλογος = concordant.

d'ébullition, au poids spécifique, à la solubilité, etc. En générat, on peut dire que les points de fusion et d'ébullition s'élèvent au fur et à mesure que l'on monte dans une série homologue.

Voici quelques exemples de constantes physiques d'un certain nombre de termes normaux (**40**) appartenant à la série de la paraffine :

FORMULE	NOM	POINT de fusion	POIDS SPÉCIFIQUE	POINT D'ÉBULLITION	
				trouvé	calculé
CH^4	Méthane.	—186°	0.415 (à —164°)	—165°	—166.3
C^2H^6	Ethane	—172.1	0.446 (» 0°)	— 93	— 95.3
C^3H^8	Propane.	—	0.536 (» 0°)	— 45	— 43.1
C^4H^{10}	Butane	—135	0.600 (» 0°)	— 0.1	— 0.4
C^5H^{12}	Pentane.	—130.0	0.627 (» + 14°)	+ 36.3	+ 36.4
C^6H^{14}	Hexane	— 94.03	0.658 (» 20°)	68.9	68.9
C^7H^{16}	Heptane.	— 97.1	0.683 (» 20°)	98.4	98.3
C^8H^{18}	Octane	— 56.5	0.702 (» 20°)	125.6	125.1
C^9H^{20}	Nonane	— 51.	0.718 (» 20°)	149.5	149.8
$C^{10}H^{22}$	Décane	— 31	0.730 (» 20°)	173.	172.8
			à la temp. de fusion		
$C^{11}H^{24}$	Undécane	— 26	0.774	194	194.3
$C^{12}H^{26}$	Dodécane	— 12	0.773	214.5	214.5
$C^{14}H^{30}$	Tétradécane . . .	+ 4	0.775	252.5	252.5
$C^{16}H^{34}$	Hexadécane . . .	20	9.775	287.5	285.9
$C^{20}H^{42}$	Eicosane	38	0.7775	205 (1)	—
$C^{21}H^{44}$	Heneicosane. . .	40.1	0.7778	215	—
$C^{23}H^{48}$	Tricicosane . . .	47.4	0.7799	234	—
$C^{31}H^{64}$	Hentriacontane. .	68.4	0.7799	302	—
$C^{35}H^{72}$	Pentatriacontane .	74	0.7813	302	—
$C^{60}H^{122}$	Hexacontane. . .	101	—	331	—

On voit d'après ce tableau que les quatre premiers termes sont des gaz à la température ordinaire. Les termes suivants sont liquides jusqu'à C^{16}, les homologues supérieurs sont solides. Tandis que le méthane est inodore, les hydrocarbures liquides de cette série possèdent l'odeur caractéristique du pétrole. — Par contre, les termes solides sont de nouveau inodores. Ils sont tous, pour ainsi dire, insolubles dans l'eau.

De plus, on constate que la différence des points de fusion et d'ébullition d'un terme au suivant diminue avec le nombre croissant d'atomes de carbone. Ce phénomène est, sauf très peu d'exceptions, général dans les séries homologues.

(1) Sous une pression de 15 mm; de même pour les termes suivants.

Les différences des points d'ébullition sont fonction de la température absolue de ces points ; Sydney Young a établi la formule empirique

$$\Delta = \frac{144.86}{T^{0.0148\sqrt{T}}},$$

dans laquelle Δ indique la différence de point d'ébullition d'un terme au suivant dans la série homologue et T la température absolue d'ébullition de l'homologue inférieur. C'est au moyen de cette formule qu'ont été calculés les points d'ébullition indiqués dans la sixième colonne du tableau ci-dessus. Cette formule est non seulement valable pour cette série homologue, mais encore pour beaucoup d'autres. C'est toujours dans les termes inférieurs que les différences entre le calcul et l'observation sont les plus grandes. Dans certaines séries homologues, ces différences sont, mêmes pour les autres termes, telles, que la formule ne s'applique plus à eux; mais, dans la plupart de ces cas, on a pu démontrer qu'à l'état liquide les molécules sont associées, c'est-à-dire que la valeur du poids moléculaire est alors le double ou un multiple de la valeur à l'état gazeux.

La formule ci-dessus s'applique au point d'ébullition sous pression normale de 760 mm. Or, entre les points d'ébullition de deux substances *A* et *B*, sous pression différente, il existe souvent un rapport simple :

$$\frac{T^A}{T^B} = \frac{T'^A}{T'^B},$$

T et T' représentant les températures absolues d'ébullition de ces substances sous des pressions quelconques, mais égales pour les deux substances. Autrement dit, cela signifie que le rapport des températures absolues d'ébullition, sous des pressions différentes, est constant.

De la détermination de la réfraction moléculaire des termes de cette série homologue ainsi que d'un grand nombre d'autres séries il résulte que la différence des valeurs se succédant et que l'on peut donc considérer comme la réfraction moléculaire du groupe CH^2, n'est pas constante pour les termes les plus bas; mais elle devient constante à partir du troisième ou quatrième terme. Pour la raie α du spectre de l'hydrogène cette différence est de 4.598 en appliquant la formule de Lorentz et 10.260 d'après celle d'Eijkman. La réfraction moléculaire est par conséquent essentiellement une propriété additive des molécules ; bien que les influences constitutives soient relativement faibles, les écarts de l'additivité proprement dite donnent dans de nombreux cas des indications très précieuses pour la définition de la structure, ainsi que nous aurons l'occasion de le montrer quelquefois encore.

Isomérie et Structure.

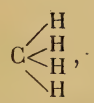
37. On ne connaît qu'un seul corps de formule CH^4, le *méthane*. De même, on ne connaît qu'un composé ayant la formule C^2H^6 et un seul

répondant à la formule C^3H^8. Deux composés sont connus qui sont représentés par la formule C^4H^{10}, trois par la formule C^5H^{12}, cinq par la formule C^6H^{14}, etc. Certains composés ayant au point de vue qualitatif et quantitatif la même constitution peuvent donc exister sous des formes présentant des propriétés chimiques et physiques tout à fait différentes ; ce phénomène s'appelle *isomérie* (1). Les composés de même formule s'appellent *isomères*. Ce phénomène s'explique, si l'on considère la disposition des atomes dans la molécule. On peut partir pour cela de deux hypothèses : d'abord, celle que la disposition des atomes dans la molécule change constamment; dans ce cas, on pourrait se représenter une molécule comme un système planétaire dont la configuration varierait d'instant en instant. Mais, par cette hypothèse, l'isomérie ne s'expliquerait pas; car on ne conçoit pas comment, par exemple, les quatre atomes de carbone et les dix atomes d'hydrogène du butane formeraient deux composés différents, si leur disposition était indéfinie et s'il fallait, par conséquent, dans les trillions de molécules qui sont déjà contenus dans un millimètre cube se représenter réalisées, à chaque instant, toutes les dispositions possibles de ces quatorze atomes.

Mais l'isomérie s'explique immédiatement si l'on admet qu'il existe dans la molécule un certain groupement invariable des atomes; ce sera alors précisément à cette circonstance qu'on pourra attribuer leur formation, en ramenant celle-ci à un *groupement variable* d'un même nombre d'atomes des mêmes éléments.

L'hypothèse d'un groupement défini et invariable des atomes dans la molécule n'oblige pas à considérer les uns comme étant immobiles par rapport aux autres. On peut se les représenter se mouvant autour d'un état d'équilibre, sans que pour cela leur disposition subisse de changements.

38. Si, par conséquent, le phénomène de l'isomérie conduit à admettre dans une molécule un groupement défini des atomes, il s'agit alors de résoudre la question, de *quelle manière* les atomes sont disposés dans la molécule. Le point de départ est la tétravalence du carbone. Pour le méthane, le groupement des atomes doit, par conséquent, être représenté par :



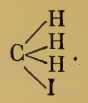
c'est-à-dire que les quatre liaisons de l'atome de carbone fixent chacune

(1) ἴδος = même; μέρος = partie.

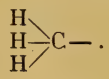
un atome d'hydrogène monovalent. Ceci est la seule possibilité ; car, dans ce composé, les atomes d'hydrogène ne peuvent pas se fixer mutuellement, leur seule liaison étant déjà entrée en action avec celle du carbone.

Voyons maintenant quelle sera la disposition des atomes dans l'éthane C^2H^6.

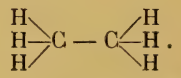
Ce composé peut être obtenu par l'action du sodium sur l'iodure de méthyle (**31**). Dans l'iodure de méthyle, CH^3I, nous avons un atome de carbone tétravalent, trois atomes d'hydrogène monovalents et un atome d'iode monovalent. Il faut admettre, par conséquent, que les atomes d'hydrogène, ainsi que l'atome d'iode, sont liés au carbone. Si l'on marque chacune des quatre liaisons de l'atome de carbone par un trait, l'iodure de méthyle se trouvera exprimé par la formule :



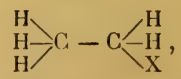
Le sodium agit sur l'iodure de méthyle de telle façon, qu'il y a élimination d'iode dans deux molécules d'iodure, avec formation d'éthane. Il résulte de cette élimination d'iode que la liaison de l'atome de carbone, qui fixait tout à l'heure cet atome, devient libre. Il y a eu ainsi formation de deux groupes



Or, la formule de l'éthane étant C^2H^6, il en résulte que la seule disposition des atomes qui soit possible, est celle où les deux liaisons libres des groupes méthyles se sont réunies :

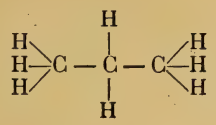


De la même façon, on trouve la disposition des atomes dans le propane. Nous avons vu (**31**) que le propane prenait naissance par l'action du sodium sur un mélange de dérivés halogénés du méthane et de l'éthane. L'éthane se trouvant représenté par la formule que nous venons de donner, son composé halogéné ne pourra être que :



formule dans laquelle X représente un atome d'halogène. En traitant de

nouveau cet éthane halogéné, mélangé à de l'iodure de méthyle, par du sodium, les radicaux se réuniront de nouveau; il en résultera pour le propane la formule :



ou par abréviation : $H^3C.\ CH^2.\ CH^3$.

Les formules qui expriment la disposition des atomes dans une molécule (l'enchaînement des atomes), et qui permettent, par conséquent, de se rendre compte de la constitution, de la *structure* de la molécule, s'appellent *formules de structure* ou *de constitution.*

39. L'exemple suivant démontre comment on peut expliquer l'isomérie par la différence de structure. Parmi les cinq hexanes connus, il y en a un qui bout à 69° et possède un poids spécifique de 0,6583 à 20,9°, puis un autre qui bout à 58° et dont le poids spécifique est de 0.6701 à 17,5°. Le premier s'obtient par l'action du sodium sur l'*iodure de propyle normal*, $CH^3.CH^2.CH^2I$. D'après ce qui a été dit plus haut, il résulte qu'il faut attribuer à cet hexane la structure $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$.

A côté de cet iodure de propyle normal, on connaît un isomère qui porte le nom d'*iodure d'isopropyle.* Les deux composés sont facilement transformables en propane. Si l'on admet que l'isomérie se produit par un groupement différent des atomes dans la molécule, on arrive à ce résultat, qu'il n'est possible de trouver l'isomérie des deux composés C^3H^7I que dans la différence de place qu'occupe l'atome d'iode dans la molécule. Car la disposition des atomes dans le propane est connue et les iodures de propyle ne diffèrent du propane que par la substitution dans ce dernier d'un atome d'hydrogène par de l'iode. L'iodure d'isopropyle ne peut donc avoir que la formule de constitution suivante :

$$\begin{array}{c} H \\ CH^3.C.CH^3, \\ I \end{array}$$

si l'iodure de propyle normal a comme structure : $CH^3.CH^2.CH^2I$. En faisant agir du sodium sur l'iodure d'isopropyle, il se forme de l'hexane bouillant à 58°. On peut en conclure que ce dernier corps a la structure :

$$\begin{array}{c} CH^3.C.CH^3 \\ | \\ CH^3.CH.CH^3 \end{array}, \quad \text{que l'on peut aussi écrire :} \quad \begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}\!\!>\!CH.CH<\!\!\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \end{array}.$$

C'est pourquoi cet hexane porte aussi le nom de *di-isopropyle.*

Chaînes de carbone.

40. D'après ce qui a été dit plus haut, on voit que les faits nous obligent à admettre dans les composés organiques une liaison réciproque des atomes de carbone. *Cette liaison est très solide;* nous avons déjà vu que les hydrocarbures saturés peuvent résister à des influences chimiques énergiques. La tendance des atomes de carbone à s'unir en série continue, de former une *chaîne de carbone* — comme dans les hexanes que nous avons vu plus haut — les différencie nettement des atomes de tous les autres éléments, ceux-ci ne présentant pas cette particularité, ou du moins à un degré bien moindre. Cette propriété, combinée à la tétravalence de l'atome de carbone, est la raison pour laquelle le nombre des composés du carbone est si élevé et beaucoup plus considérable que le nombre des composés de tous les autres éléments réunis.

Une chaîne de carbone, comme celle du dipropyle (**39**), s'appelle *normale*. Le di-isopropyle est un exemple de chaîne *ramifiée*. Dans les chaînes normales, chaque atome de carbone est donc lié directement tout au plus à deux autres atomes; dans les chaînes ramifiées, il y a des atomes de carbone, qui sont directement liés à trois ou quatre autres atomes. Les composés à chaîne normale sont désignés d'habitude par la lettre *n* placée après leur nom, les composés à chaîne ramifiée par le préfixe *iso-* ou par *i-*.

Nous voulons encore donner l'explication de quelques autres désignations. Un atome de carbone qui n'est combiné qu'à un autre atome de carbone est dit en *liaison primaire*; combiné à deux autres atomes, il est dit en *liaison secondaire*, à trois autres en *liaison tertiaire*, à quatre en *liaison quaternaire*, ou alors on l'appelle tout simplement primaire, secondaire, etc. Un atome de carbone qui se trouve à l'extrémité d'une chaîne est nommé *carbone final*. Pour déterminer la position des atomes de carbone dans une chaîne, on les numérote, en donnant le numéro 1 à l'un des carbones finals :

$$\underset{1}{CH^3}.\underset{2}{CH^2}.\underset{3}{CH^2}.\underset{4}{CH^3}.$$

On désigne souvent l'atome de carbone final par ω, celui auquel il est lié par α, le suivant par β, etc.

Loi des nombres atomiques pairs. — Le nombre des atomes d'hydrogène dans les hydrocarbures limites est un nombre pair, comme l'indique la

formule générale C^nH^{2n+2}. On peut se représenter tous les autres composés organiques comme étant formés : *a*) par substitution de ces atomes d'hydrogène par d'autres éléments ou groupements atomiques; *b*) par perte d'un nombre pair d'atomes d'hydrogène; *c*) par les deux procédés réunis. Il s'ensuit que, dans la molécule de tout composé de carbone, la somme des éléments de valence impaire (hydrogène, halogènes, azote, phosphore, etc.) forme toujours un nombre pair. La molécule d'un composé de formule empirique $C^3H^2NO^2$ doit, d'après cela, avoir une valeur au moins double.

Nombre d'isomères possibles.

41. La tétravalence de l'atome de carbone et le principe de la formation de chaînes atomiques permettent non seulement de se rendre compte des isomères qui existent, mais aussi de prévoir l'existence de composés. Un composé tel que le butane, C^4H^{10}, peut se représenter par la formule de constitution : $CH^3.CH^2.CH^2.CH^3$, ainsi que par : $\begin{array}{c} CH^3.CH.CH^3 \\ \cdot \\ CH^3 \end{array}$. Il n'y a pas d'autres possibilités pour ce corps. Pour un composé de formule C^5H^{12}, il y a trois formules de constitution possibles :

1) $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$; 2) $CH^3.CH^2.CH\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$;

3) $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}$.

Pour un composé de formule C^6H^{14}, les cinq formules suivantes :

1) $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2.CH^3$; 2) $CH^3.CH^2.CH^2.CH\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$;

3) $\begin{array}{c} CH^3.CH^2.CH.CH^2.CH^2 \\ \cdot \\ CH^3 \end{array}$; 4) $\begin{array}{c} CH^3.CH.CH.CH^3 \\ \cdot\quad\cdot \\ CH^3\,CH^3 \end{array}$;

5) $CH^3.CH^2.C\begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{cases}$.

En se maintenant aux principes énoncés ci-dessus, on tenterait en vain de trouver d'autres formules de constitution que celles-ci.

Si donc on réussit vraiment à établir avec exactitude le nombre de composés isomères que l'on peut ainsi prédire ; si, au contraire, on ne réussit pas à préparer plus d'isomères que ne l'indique la théorie, et si, enfin, en se basant sur la synthèse ou les transformations des isomères existants, il faut aussi leur attribuer la formule de constitution que prévoit la théorie, ces faits constituent certainement un important appui pour l'exactitude des principes dont on est parti.

En effet, tout ceci a été constaté dans de nombreux cas. Inversement, on a là un moyen précieux pour déterminer la constitution d'un composé; car, si on établit pour ce dernier les formules de constitution possibles, d'après les principes énoncés ci-dessus, il y en aura une parmi, qui devra exprimer la constitution du corps.

Mais dans beaucoup de cas, le nombre des isomères réellement obtenu est bien moins grand que celui qu'on prévoit. Il faut en chercher la raison dans le fait que le nombre des isomères possibles s'élève très vite, en même temps que le nombre des atomes de carbone du composé. Ainsi, on a calculé que pour C^7H^{16} il y a 9 isomères possibles, pour C^8H^{18} 18, pour C^9H^{20} 35, pour $C^{10}H^{22}$ 72, pour $C^{11}H^{24}$ 159, pour $C^{12}H^{26}$ 355, pour $C^{13}H^{28}$ 802, etc. Il est vrai que les chimistes ne se sont pas occupés de préparer, par exemple, tous les 802 isomères répondant à la formule $C^{18}H^{28}$; il y avait des questions plus importantes à résoudre; en principe, cependant, on ne doute pas qu'il soit possible de préparer tous ces isomères; car — nous l'avons vu — on connaît les méthodes pour les obtenir, de telle sorte que dans les essais il n'y a pas lieu de s'attendre à des difficultés de principe, mais peut-être bien à des difficultés expérimentales.

Propriétés physiques des composés isomères.

42. Parmi les différents isomères, c'est le composé normal qui a le point d'ébullition le plus élevé.

Une chaîne latérale abaisse le point d'ébullition d'autant plus qu'elle est rapprochée de l'atome de carbone final. Deux chaînes latérales fixées à différents atomes de carbone provoquent un abaissement notable du point d'ébullition. C'est l'isomère, dans lequel les deux chaînes latérales sont fixées à l'avant-dernier atome de carbone, qui possède le point d'ébullition le plus bas; voyez le tableau suivant :

Nom	Formule	Point d'ébullition
Octane — *n*.	$CH^3.(CH^2)^6.CH^3$	124.7
Méthylheptane — 2 . . .	$CH^3.CH(CH^3).(CH^2)^4.CH^3$	116.0
Méthylheptane — 3 . . .	$CH^3.CH^2.CH(CH^3).(CH^2)^3.CH^3$	117.6
Méthylheptane — 4 . . .	$CH^3.(CH^2)^2.CH(CH^3).(CH^2)^2.CH^2$	118.0
Diméthylhexane-2-5 . .	$CH^3.CH(CH^3).(CH^3)^2.CH(CH^3).CH^3$	108.3
Tétraméthylbutane-2-2′-3-3′	$CH^3.C(CH^3)_2—C(CH^3)_2.CH^3$	104°

ALCOOLS, $C^n H^{2n+2}O$.

Modes de formation et constitution.

43. Les termes de cette série homologue peuvent s'obtenir par l'action de l'hydrate d'argent sur les alcoyl-halogènes :

$$C^nH^{2n+1}I + AgOH = C^nH^{2n+2}O + AgI.$$

A cet effet, on traite généralement un iodure d'alcoyle par de l'oxyde d'argent humide dont la partie dissoute dans l'eau réagit, on le sait (voyez *Chimie Inorganique*, 246), comme de l'hydrate d'argent. La formation des alcools à partir des iodures s'obtient aussi en les chauffant en présence d'un excès d'eau à 100° :

$$C^2H^5I + H^2O = \underset{\text{alcool}}{C^2H^6O} + HI.$$

En faisant agir du sodium sur un alcool $C^nH^{2n+2}O$, on met dans une molécule-gramme d'alcool un atome-gramme d'hydrogène en liberté ; en

même temps il se forme un composé $C^nH^{2n+1}ONa$ qu'on appelle *alcoolate de soude* et que l'eau décompose en NaOH et alcool. Le sodium s'est, par conséquent, substitué à un atome d'hydrogène.

Ni ce métal, ni aucun autre ne peut se substituer à plus d'un atome d'hydrogène; ainsi, si l'on ajoute un excès de sodium, celui-ci n'est pas attaqué. De tous les atomes d'hydrogène de l'alcool, il n'y en a, par conséquent, qu'un seul qui soit susceptible d'être remplacé par du sodium.

En traitant un alcool par du trichlorure ou pentachlorure de phosphore, il se forme du chlorure d'alcoyle :

$$3C^nH^{2n+2}O + PCl^3 = 3C^nH^{2n+1}Cl + H^3PO^3.$$

Nous allons essayer de déduire de ces faits la constitution des alcools. L'hydrate d'argent ne peut avoir que la constitution suivante : Ag — O — H ; l'atome d'oxygène bivalent est fixé aux atomes d'argent et d'hydrogène monovalents. En traitant l'iodure d'alcoyle par l'hydroxyde d'argent, il faut se représenter la marche de la réaction de la façon suivante : d'une part l'atome d'iode est séparé du groupe alcoyle, d'autre part l'atome d'argent du groupe OH. Grâce aux deux affinités de liaison devenues libres, l'alcoyle et l'hydroxyle pourront donc s'unir :

$$C^nH^{2n+1}\boxed{I + Ag}OH \longrightarrow C^nH^{2n+1} - OH.$$

D'après ce mode de formation, les alcools contiennent un groupement hydroxyle. Ceci se trouve confirmé par les deux autres propriétés des alcools énoncées ci-dessus. En exprimant leur constitution par la formule $C^nH^{2n+1}OH$, on voit que tous les atomes d'hydrogène contenus sont directement liés au carbone, sauf un qui occupe une position toute particulière dans la molécule et qui est lié à l'atome d'oxygène, tandis que ce dernier est lié, de son côté, par sa seconde liaison à un atome de carbone. Il n'y a plus lieu de considérer comme naturel que la position particulière de cet atome d'hydrogène soit accompagnée d'une propriété spéciale, celle d'être seule remplaçable, parmi tous les autres atomes d'hydrogène, par des métaux alcalins. En outre, le sodium met aussi de l'hydrogène en liberté dans un autre composé qui contient, sans nul doute, un groupe hydroxyle; ce composé est l'eau, pour laquelle il n'y a d'autre constitution possible que H — O — H.

Le fait que les alcools passent de nouveau à l'état de chlorure d'alcoyle, sous l'action du chlorure de phosphore, concorde aussi entièrement avec l'hypothèse d'un groupe hydroxyle. Les formules empiriques $C^nH^{2n+2}O$ et $C^nH^{2n+1}X$ font déjà prévoir que l'halogène prendra la place

de OH. On peut se représenter que, dans cette réaction, il y a échange des groupes hydroxyles de trois molécules d'alcool contre les atomes de chlore du composé phosphoré :

$$3(C^nH^{2n+1}.OH) + Cl^3P.$$

Si l'on essaie d'établir les formules possibles pour des composés $C^{n2}H^{n+2}O$, il n'y aura que deux possibilités quant au mode de liaison de l'atome d'oxygène; pour le composé C^2H^6O, par exemple, on aurait :

1) $CH^3.CH^2.OH$; 2) $CH^3.O.CH^3$.

On s'aperçoit sans difficulté que la seconde formule de constitution ne peut être celle de l'alcool; car tous les atomes d'hydrogène y sont équivalents, de sorte qu'elle ne rend nullement compte d'une des principales propriétés des alcools. En outre, l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure d'alcoyle ou celle de PCl^3 sur l'alcool ne s'accorderait pas avec cette formule. La première formule, au contraire, explique entièrement tous ces points.

Dans ce qui précède, nous avons déduit la constitution des alcools de leurs propriétés. *Inversement, les formules de constitution rendent compte de toutes les propriétés chimiques des composés.* Elles en sont l'expression la plus brève. Ce qui suit permettra d'apprécier l'importance que présentent ces formules : lorsque l'étude de quelques propriétés d'un composé a permis d'en établir une formule de constitution, on pourra en déduire les autres propriétés. Dans un nombre considérable de cas, l'observation a confirmé les propriétés ainsi prévues.

Le seul mode de formation général des alcools mentionné ici est celui en partant des alcoylhalogènes. Nous verrons plus loin d'autres modes de formation (§§ **60, 72, 96, 103, 109, 110**).

Nomenclature et Isomérie.

44. Les noms des alcools de cette série homologue sont formés au moyen des groupes alcoyles qu'ils contiennent : alcool méthylique, éthylique, propylique, etc. Dans ce cas, l'isomérie peut prendre naissance de trois manières : 1° par ramification des chaînes de carbone; 2° suivant la position de l'hydroxyle; 3° simultanément par les modes

indiqués en 1 et 2. Ceci résulte du tableau suivant des alcools isomères de C^3 à C^5.

NOM	FORMULE	POINT d'ébullition	POIDS spécifique à 20° (d_4^{20})
Alcools propyliques, C^3H^8O			
1) normal	$CH^3.CH^2.CH^2OH$	97°	0.804
2) iso	$CH^3.CHOH.CH^3$	81	0.789
Alcools butyliques, $C^4H^{10}O$			
1) normal primaire.	$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2OH$	117	0.810
2) normal secondaire. . . .	$CH^3.CH^2.CHOH.CH^3$	100	—
3) iso	$(CH^3)^2.CH.CH^2OH$	107	0.806
4) triméthylcarbinol	$(CH^3)^3.C.OH$	83	0.786
Alcools amyliques, $C^5H^{12}O$			
1) normal primaire.	$CH^3.(CH^2)^3.CH^2OH$	138	0.815
2) isobutylcarbinol.	$(CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2OH$	131	0.810
3) butylcarbinol secondaire.	$CH^3.CH(C^2H^5).CH^2OH$	128	—
4) méthylpropylcarbinol . .	$CH^3(CH^2)^2.CHOH.CH^3$	119	—
5) méthylisopropylcarbinol .	$(CH^3)^2.CH.CHOH.CH^3$	112.5	—
6) diéthylcarbinol	$C^2H^5.CHOH.C^2H^5$	117	—
7) diméthyléthylcarbinol . .	$(CH^3)^2.C(OH).C^2H^5$	102	—
8) butylcarbinol tertiaire . .	$(CH^3)^3.C.CH^2OH$	112	—

Par la terminaison « carbinol », on exprime que tous les alcools peuvent être considérés comme alcool méthylique (carbinol) dans lequel les atomes d'hydrogène, sauf celui de l'hydroxyle, sont remplacés par des groupes alcoyles.

On pourrait ainsi désigner l'alcool isobutylique aussi par *isopropylcarbinol*, l'alcool butylique secondaire par *méthyléthylcarbinol*, l'alcool butylique normal par *propylcarbinol-n*.

Comme le démontrent les exemples cités plus haut, on appelle alcools *primaires* ceux dont le groupe hydroxyle est lié à un atome de carbone primaire (**40**); alcools *secondaires* et *tertiaires*, ceux dont l'hydroxyle est lié à un atome de carbone secondaire et tertiaire. En général, on appelle des composés primaires, secondaires ou tertiaires, suivant qu'on peut les faire dériver par substitution d'un hydrogène combiné à un carbone primaire, secondaire ou tertiaire.

Les alcools primaires sont donc représentés par la formule générale :

$$C^nH^{2n+1} — CH^2OH ;$$

les alcools secondaires par :

$$C^nH^{2n+1} — CHOH — C^mH^{2m+1}$$

et les alcools tertiaires par :

$$\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ C^mH^{2m+1} \\ C^pH^{2p+1} \end{matrix} \Big\rangle C—OH.$$

Propriétés générales des Alcools.

45. On trouvera dans le tableau suivant quelques-unes de leurs propriétés physiques; nous n'y mentionnons que les composés normaux primaires :

NOM	FORMULE	POIDS spécifique d^0_0	POINT d'ébullition	DIFFÉRENCE des points d'ébullition	POINT de fusion
Alcool méthylique. . .	CH^3OH	0.812	64°7		-97°1
— éthylique. . . .	C^2H^5OH	0.806	78	13°3	-114.1
— propylique. . .	C^3H^7OH	0.817	96.5	18.5	—
— butylique . . .	C^4H^9OH	0.823	116.7	20.2	-79.6
— amylique. . . .	$C^5H^{11}OH$	0.829	137	20.3	—
— hexylique . . .	$C^6H^{13}OH$	0.833	157	20	—
— heptylique . . .	$C^7H^{15}OH$	0.836	175	18	-36.5
— octylique. . . .	$C^8H^{17}OH$	0.839	194.5	19.5	-17.9
— nonylique . . .	$C^9H^{19}OH$	0.842	213	18.5	—

L'augmentation de la grandeur des molécules avec un groupe CH^2 entraîne, dans ce cas, une élévation du point d'ébullition presque constante. Seuls pour les premiers termes de la série, l'élévation a une valeur plus faible. La formule de Sydney-Young (**36**) ne s'applique donc pas dans ce cas; en effet, on peut prouver que les molécules des alcools sont associées.

Cette association résulte premièrement du fait que la densité de vapeur de ces alcools, peu au-dessus de leur point d'ébullition, est supérieure à celle qu'indique leur formule. Deuxièmement, le degré d'association peut être déterminé approximativement par des mesures de capillarité et de viscosité des solutions. Troisièmement, il existe le rapport suivant entre le point d'ébullition et le poids moléculaire :

$$\frac{T}{\sqrt{M}} + 1000\frac{\sqrt{M}}{T} = \text{Const.},$$

T étant la température absolue d'ébullition et M le poids moléculaire. Pour un grand nombre de composés la valeur de la constante est = 64; toutefois elle est plus élevée pour les corps associés et ceci d'autant plus que l'association est grande. Inversement, on possède donc dans cette formule un moyen pour déterminer l'association.

Quatrièmement, d'après la loi de Trouton, $\frac{ML}{T} = 21$, M représentant le poids moléculaire, L la chaleur latente d'évaporation et T la température absolue du point d'ébullition d'un liquide. Pour les composés associés, tels que l'eau et les alcools, la valeur de ce quotient est d'environ 26.

Le tableau du § **44** montre que ce sont également les composés normaux (comme dans le cas des hydrocarbures) qui ont le point d'ébullition le plus élevé.

Les alcools inférieurs, de C^1—C^4, sont des liquides mobiles, les alcools moyens, de C^5—C^{11} sont plutôt huileux, les alcools supérieurs sont solides à température ordinaire; tous sont incolores, du moins sous faible épaisseur. Sous une épaisseur (de 6 m), ils ont une teinte vert-jaunâtre, d'ailleurs d'autant plus jaune qu'ils contiennent plus d'atomes de carbone. L'eau étant sous une forte épaisseur d'un bleu pur, la coloration verte doit être attribuée à la couleur jaune de l'alcoyle et à la couleur bleue de l'hydroxyle. Les premiers termes, de C^1 à C^3, sont miscibles à l'eau en toutes proportions. Pour les termes supérieurs, la solubilité dans l'eau diminue avec le nombre croissant des atomes de carbone.

Les termes inférieurs ont une odeur d'esprit de vin, les termes moyens une odeur désagréable ; les termes solides sont inodores.

Le poids spécifique de tous ces corps est inférieur à 1.

Alcool méthylique, $CH^3.OH$.

46. Ce composé, aussi appelé *esprit de bois*, s'obtient en grand par distillation sèche du bois dans des cornues en fer, en ayant soin de chauffer aussi doucement que possible; on l'obtient encore mieux en traitant le bois par du gaz de générateurs (1) (mélange de CO et N^2) à chaud. A côté des gaz qui se dégagent (principalement du méthane et de l'hydrogène), les produits de la distillation consistent en un

(1) Se prépare en faisant passer de l'air sur du charbon au rouge.

liquide aqueux et en goudron de bois. Le liquide aqueux (vinaigre de bois brut) contient une quantité de 1-2 °/₀ d'alcool méthylique, mais à côté de celui-ci, encore un certain nombre d'autres substances, parmi lesquelles de l'acide acétique (10 °/₀) et de l'acétone (0,5 °/₀). On se débarrasse de l'acide acétique en traitant par la chaux éteinte; l'alcool méthylique s'obtient pur par distillation fractionnée ou encore par d'autres méthodes.

On l'emploie industriellement dans la préparation des colorants à base d'aniline, dans la préparation de l'aldéhyde formique, pour la dénaturation (**48**) de l'alcool, etc.

L'alcool méthylique brûle avec flamme bleue pâle, il est miscible à l'eau en toutes proportions; ce mélange est accompagné de contraction et de dégagement de chaleur. Propriétés physiques, voir § **45**. Il est vénéneux.

Alcool éthylique, $C^2H^5.OH$.

47. L'alcool éthylique, l'alcool ordinaire du commerce (*spiritus vini*, *esprit de vin*), s'obtient par la fermentation du sucre et des substances sucrées de composition $C^6H^{12}O^6$. Sous l'action d'une substance catalytique, la *zymase*, qui est produite par des levures (saccharomyces), ces substances se décomposent en acide carbonique et alcool, suivant la formule (voir **218**) :

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,C^2H^6O + 2\,CO^2.$$

Environ 95 °/₀ du sucre se trouve transformé d'après cette réaction. A côté de cela, il y a formation de petites quantités de glycérine, d'acide succinique et de divers alcools supérieurs de la même série, principalement des alcools amyliques; ces substances, ainsi que l'acide succinique, prennent naissance grâce aux albuminoïdes contenus dans les matières premières. Voir § **199**.

Cependant, pour la préparation industrielle de l'alcool, on ne choisit pas comme matières premières des sucres purs (ce qui serait trop coûteux), mais une matière riche en amidon $(C^6H^{10}O^5)^x$, par exemple des pommes de terre ou les grains mûrs des céréales ; l'amidon est transformé sous l'influence d'une *enzyme* (ferment inorganisé, **231**) en maltose, qui se scinde, par addition d'une molécule d'eau, en 2 molécules de glucose :

$$\underset{\text{maltose}}{C^{12}H^{22}O^{11}} + H^2O = \underset{\text{glucose}}{2\,C^6H^{12}O^6}.$$

L'enzyme qui produit la transformation de l'amidon en sucre, c'est-à-dire qui le convertit en maltose, s'appelle *diastase;* elle s'obtient au moyen du *malt*, préparé par la germination des grains d'orge. Le procédé, par lequel on transforme l'amidon au moyen de diastase en maltose, s'appelle « saccharification ». Avec les pommes de terre, elle s'effectue de la façon suivante :

En les traitant par la vapeur d'eau en tension entre 140-150°, elles sont transformées en bouillie peu épaisse, homogène. A celle-ci on ajoute de la diastase sous forme de malt. A une température de 60-62°, la transformation en maltose peut être complète déjà en vingt minutes.

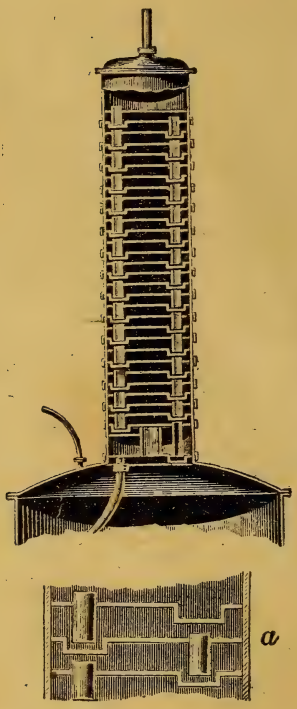


Fig. 24.
Appareil à colonnes.
a. Trois chambres (section).

La solution de maltose est additionnée de levure et la fermentation effectuée à une température au-dessous de 33°.

En soumettant le moût fermenté à une distillation continue au moyen des *appareils* dits *à colonnes* (fig. 24), on obtient un alcool à 90 °/₀, quoique la concentration de l'alcool dans le liquide fermenté ne dépasse pas 18 °/₀. Une fois la distillation terminée, il reste une masse liquide, la *vinasse*, qui est très estimée pour l'alimentation du bétail; car elle contient, à côté de l'amidon transformé en alcool, tous les principes nutritifs de la pomme de terre, non transformés par la fermentation, principalement l'albumine.

L'alcool brut obtenu est accompagné de fusel et sera, par conséquent, soumis à une nouvelle purification (rectification), qui donnera de l'alcool à 96 °/₀ en volumes. Les impuretés à points d'ébullition élevés fournissent l'*huile de fusel*, un liquide huileux, à odeur désagréable, qui consiste essentiellement en homologues supérieurs de l'alcool éthylique, principalement en alcool amylique.

48. L'alcool du commerce (esprit de vin) n'est jamais tout à fait exempt d'eau. Pour obtenir de l'alcool complètement exempt d'eau, de l'*alcool absolu*, on ajoute à un alcool de pourcentage élevé un nombre de morceaux de chaux vive tel, que ceux-ci émergent du liquide; puis on fait bouillir

pendant une heure au réfrigérant ascendant. Ensuite, on distille au bain-marie. La préparation de l'alcool absolue s'effectue plus facilement et surtout avec beaucoup moins de pertes en chauffant, pendant quelques heures à 100°, de l'esprit de vin de pourcentage élevé en présence d'un peu de chaux vive dans un vase clos.

Lorsqu'il s'agit de préparer au moyen d'alcool aqueux dilué un alcool de pourcentage élevé, on commence par le concentrer en le distillant au bain-marie. Cette opération peut aussi s'effectuer en ajoutant de la potasse en poudre jusqu'à saturation. Le liquide se sépare alors en deux couches, une couche inférieure qui contient de l'eau, et une couche supérieure qui contient de l'alcool; la teneur de cette dernière en alcool est de 91,5 °/₀ en poids.

L'alcool absolu est un liquide très inflammable, limpide, à odeur particulière. Il bout à 78°, se solidifie à — 111.8°, brûle avec flamme bleue pâle, à peine éclairante. Il est hygroscopique et se mêle à l'eau en toutes proportions, en même temps qu'il y a contraction et un faible dégagement de chaleur. La contraction atteint son maximum lorsqu'on a 52 vol. d'alcool pour 48 vol. d'eau. Ils donnent, à 20°, un mélange de 96,3 vol. seulement, au lieu de 100 vol.

On trouve la richesse en alcool de l'alcool aqueux, en déterminant, au moyen de l'aéromètre, le poids spécifique, constante physique qui, d'ailleurs, s'emploie fréquemment pour établir la pureté des liquides.

Le grand intérêt que présente pour l'industrie et l'État la connaissance de la richesse en alcool dans des mélanges d'eau et d'alcool, a déterminé différents savants, entre autres Mendelejeff, a établir des tableaux dans lesquels on trouve indiqué le poids spécifique pour une température déterminée. On y trouve les poids spécifiques de l'alcool aqueux de 0-100 °/₀, s'élevant progressivement de 1 °/₀ et à des températures de 0-30°, avec élévation progressive de 1°.

Dans le commerce, on indiquait autrefois la richesse en alcool en volumes pour cent au moyen de l'alcoolomètre de Tralles. Depuis 1888, on a introduit, d'une façon générale, des alcoolomètres en poids, qui indiquent la teneur en alcool *en poids pour cent parties* du mélange à la température normale de 15°.

La majeure partie de l'alcool est destinée à la boisson. Il est plus ou moins nuisible suivant son degré de pureté; c'est surtout la présence de l'huile de fusel qui est nuisible à sa pureté. Les *boissons alcooliques* se rangent en deux groupes principaux : en boissons distillées et en boissons non distillées. Au premier groupe appartient *l'eau-de-vie* (alcool de 40-

50 °/₀), le genièvre (alcool distillé avec des graines de genièvre), le cognac (jadis obtenu par distillation du vin), etc.; au second groupe : la bière (3-6 °/₀ d'alcool), le vin (8.5-10 °/₀ d'alcool), le madère (jusqu'à 21 °/₀ d'alcool), etc. Dans l'industrie, on l'emploie comme dissolvant des laques et vernis, pour la préparation des colorants à base de goudron et des produits pharmaceutiques (chloroforme, chloral, iodoforme), etc.; on l'emploie aussi comme combustible et pour la conservation des préparations anatomiques. Il est un excellent dissolvant d'innombrables substances organiques et a, comme tel, un emploi illimité dans les laboratoires. L'alcool, qui n'est pas destiné à la boisson et qui s'emploie pour d'autres usages, est *dénaturé* par certaines additions en quantités prescrites et est ainsi dégrevé de tout impôt.

En France, l'addition d'esprit de bois contenant 25 °/₀ d'acétone est prescrite pour la dénaturation ; mais pour les usages industriels, des dénaturants spéciaux sont autorisés.

Pour caractériser l'alcool éthylique, on peut se servir de la formation d'iodoforme; ce dernier s'obtient en ajoutant à l'alcool de l'iode et de la potasse (**149**).

Alcools propyliques, C^3H^8O.

49. Il existe deux alcools propyliques; l'un bout à 97° et a un poids spécifique de 0,804; l'autre bout à 81° et a un poids spécifique de 0.789. D'après les principes que nous avons établis, il n'y a, en effet, que deux isomères possibles :

$CH^3.CH^2.CH^2OH$	$CH^3.CH(OH).CH^3$
alcool propylique normal	alcool isopropylique

Il s'agit maintenant de savoir quelle constitution il faut attribuer à l'alcool propylique qui bout le plus haut et quelle constitution à celui de point d'ébullition inférieur. Le résultat de l'oxydation nous fixera à ce sujet. Les deux alcools donnent, par oxydation, un composé C^3H^6O, mais pas le même; par oxydation plus énergique, le composé C^3H^6O (aldéhyde propionique), obtenu en partant de l'alcool bouillant le plus haut, donne un acide $C^3H^6O^2$, appelé acide propionique, tandis que l'autre composé C^3H^6O (acétone) donne, par le même traitement, de l'acide carbonique et de l'acide acétique $C^2H^4O^2$:

C^3H^8O (alcool propylique), P. E. 97° $\longrightarrow$ C^3H^6O (aldéhyde propionique)
$\longrightarrow$ $C^3H^6O^2$ acide propionique.

C^3H^8O (alcool propylique), P. E. 81° $\longrightarrow$ C^3H^6O (acétone)
$\longrightarrow$ $CO^2 + C^2H^4O^2$ (acide acétique).

La constitution de l'acide propionique est la suivante :

$$CH^3.CH^2.COOH;$$

la constitution de l'acétone :

$$CH^3.CO.CH^3;$$

nous le démontrerons plus loin. On conçoit que seule la formule de l'alcool normal permet la formation d'un composé ayant la constitution de l'acide propionique. Car cette formation peut être ramenée à une substitution de deux atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène dans l'alcool propylique. Ceci ne peut conduire que dans le cas de l'alcool propylique normal à un composé ayant la constitution de l'acide propionique. D'autre part, l'élimination de deux atomes d'hydrogène dans C^3H^8O ne peut conduire que dans le cas d'une formule de constitution, comme celle de l'alcool isopropylique, à un composé ayant la constitution de l'acétone. L'alcool bouillant le plus haut doit, par conséquent, avoir la constitution normale, tandis que celui à point d'ébullition inférieur doit être l'alcool isopropylique.

Les alcools primaires et secondaires se différencient, en général, par la façon dont ils se comportent à l'oxydation. Car, d'après les formules générales indiquées au § **44**, il y a dans tous les alcools primaires le groupe — $CH^2.OH$, qui, par oxydation, peut se transformer en groupe $-C\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}$ (carboxyle), caractéristique pour les acides ; tandis que dans tous les alcools secondaires il y a le groupe $-C\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}$, qui donne naissance, par élimination de deux atomes d'hydrogène, au groupement $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$, qui est caractéristique pour les cétones (homologues de l'acétone).

Les alcools primaires donnent, par conséquent, par oxydation, un acide *ayant le même nombre d'atomes de carbone, tandis que les alcools secondaires donnent une* cétone *ayant le même nombre d'atomes de carbone.*

Ce que nous venons de dire nous apprend encore autre chose.

Dans la transformation de l'alcool propylique normal en acide propionique, ainsi que dans la formation de l'acétone à partir de l'alcool isopropylique, l'oxydation s'est attaquée à l'atome de carbone auquel se trouvait déjà de l'oxygène. Ceci est toujours le cas ; on peut établir la règle générale suivante : *En soumettant un composé organique à l'oxydation, celle-ci attaquera la molécule à l'endroit où se trouve déjà de l'oxygène;* ou autrement dit : *là, où l'oxydation a déjà commencé.*

L'alcool propylique normal peut être obtenu par distillation fractionnée de l'huile de fusel. Il constitue un liquide incolore à odeur agréable et est miscible à l'eau en toutes proportions; l'alcool isopropylique est aussi liquide, mais n'existe *pas* dans l'huile de fusel. On peut l'obtenir par réduction de l'acétone.

50. On connaît quatre alcools butyliques, c'est-à-dire autant que la théorie de constitution en prévoit. Les formules de constitution possibles ont déjà été indiquées au § **44**. Voyons encore une fois si elles expriment réellement les propriétés des quatre isomères. Deux de ces alcools, ceux dont les points d'ébullition sont à 117° et à 107°, peuvent être oxydés en acides ayant le même nombre de carbone. Ils doivent donc avoir la constitution 1 et 3, puisque dans les deux se trouve le groupe CH^2OH. Pour des raisons que nous expliquerons plus tard, il faut attribuer à l'alcool bouillant à 117° la constitution normale 1, à celui bouillant à 107° la constitution iso 3. Un troisième alcool butylique, qui bout à 100°, peut être transformé, par oxydation, en une cétone à même nombre d'atomes de carbone; cela doit donc être un alcool secondaire, comme l'exprime la constitution 2. Le quatrième, enfin, est solide à la température ordinaire, fond à 25,5° et bout à 83°.

Comme on a attribué les autres formules de constitution théoriquement possibles aux trois autres isomères, il ne reste pour cet alcool que la quatrième formule de constitution, celle d'un alcool tertiaire. Si, en excluant les autres formules, on attribue cette constitution à l'alcool qui fond à 25,5°, elle rend compte, en effet, de ses propriétés chimiques. Ainsi, si on le soumet à l'oxydation, il ne se fait ni acide ni cétone à quatre atomes de carbone; la molécule est immédiatement scindée en molécules contenant moins d'atomes de carbone. En tenant compte du fait qu'un alcool doit contenir un groupe $—CH^2OH$, pour pouvoir donner, par oxydation, un acide à même nombre d'atomes de carbone, ou le groupe $—C\begin{cases}H\\OH\end{cases}$, pour pouvoir donner une cétone à même nombre d'atomes de carbone, on conçoit alors qu'aucun de ces deux produits d'oxydation ne peut prendre naissance qu'en partant d'un alcool tertiaire. Si, par conséquent, dans ce cas, comme dans tous les autres, l'oxydation s'attache à l'atome de carbone auquel se trouve déjà fixé de l'oxygène, la molécule sera aussitôt détruite.

Ce que nous venons de dire s'applique, en général, aux alcools tertiaires; l'oxydation constitue donc un moyen de différencier les alcools

primaires, secondaires et tertiaires. Ces observations peuvent se résumer ainsi :

Un alcool primaire donne, par oxydation, un acide ayant le même nombre d'atomes de carbone; un alcool secondaire donne, par oxydation, une cétone ayant le même nombre d'atomes de carbone; dans un alcool tertiaire, l'oxydation scinde directement la molécule, en donnant des composés dont chacun contient un nombre moindre d'atomes de carbone dans la molécule.

Il existe encore beaucoup d'autres méthodes qui permettent de différencier les alcools primaires, secondaires et tertiaires. Une des plus simples est celle qui est basée sur la décomposition des alcools par la chaleur. Les alcools primaires supportent une température de 360° (point d'ébullition du mercure), température à laquelle les alcools secondaires se scindent. Ces derniers, cependant, ne subissent encore aucune décomposition à 218° (point d'ébullition de la naphtaline), tandis que les alcools tertiaires sont détruits à cette température.

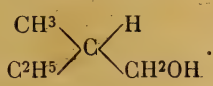
Lorsqu'on veut donc savoir de n'importe quel alcool, s'il est primaire, secondaire ou tertiaire, on n'aura qu'à déterminer sa densité de vapeur aux deux températures indiquées; suivant qu'elle est normale ou anormale, il en résulte immédiatement à quelle sorte d'alcool on a affaire.

Alcools amyliques, $C^5H^{12}O$.

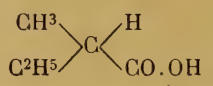
51. Les alcools à cinq atomes de carbone sont nommés *alcools amyliques*. Ce sont des liquides à odeur désagréable.

Un de ces alcools, le butylcarbinol secondaire, présente un cas d'isomérie très curieux. Nous avons vu plus haut comment il fallait se représenter la disposition des atomes pour se rendre compte de l'isomérie. En étudiant minutieusement les propriétés d'un composé, il est possible d'établir une formule de constitution déterminée, en excluant toutes les autres qui seraient possibles pour la composition moléculaire donnée. Inversement, une formule de constitution déterminée ne pourra s'appliquer qu'à *un seul composé*. Car une formule de constitution est l'expression de tout un complexe déterminé de propriétés ; si celles-ci sont différentes dans deux composés, cela devra se voir à leurs formules de constitution.

Or, pour le carbinol en question, on connaît trois isomères différents, auxquels on a dû attribuer, après étude approfondie, une seule et même formule de constitution, qui est la suivante :



Cette formule de constitution résulte, entre autres, de ce que les alcools donnent, par oxydation, un acide :



dont la constitution peut facilement être établie par synthèse (**164**). Les trois alcools amyliques qui répondent à cette constitution ont, il est vrai, des propriétés chimiques analogues; de plus, leurs constantes physiques sont les mêmes, sauf une; mais c'est celle-ci qui les différencie nettement : lorsqu'un rayon lumineux en polarisation rectiligne traverse une couche de ces alcools, l'un des isomères dévie le plan de polarisation à gauche, l'autre à droite, le troisième ne modifie en rien sa position; *ils sont optiquement actifs* (**27**, 2).

L'alcool amylique de l'huile de fusel (47) est lévogyre $[a]_D = -5{,}90°$. Il diffère de l'isobutylcarbinol par l'odorat et ne provoque pas la toux comme celui-ci.

Comme la différence de ces composés optiquement actifs ne concerne, dans ce cas et dans des cas analogues, qu'une constante physique, alors que les propriétés chimiques sont pareilles, on peut se demander, tout d'abord, si on n'a pas affaire, dans ces conditions, à une différence d'ordre purement physique, qui dépendrait d'un arrangement différent des molécules, comme on l'admet, du reste, pour les corps dimorphes, etc. Il y a deux raisons pour lesquelles ceci n'est pas possible. D'abord, un arrangement différent des molécules n'est possible que dans les corps solides, parce que, dans ceux-ci seulement, les molécules ont une position déterminée les unes par rapport aux autres, tandis qu'on admet que les molécules des liquides et des gaz se meuvent librement; or, on constate que ceux-ci aussi sont optiquement actifs. Pour les liquides, il y aurait encore cette possibilité, que ce ne sont pas les molécules elles-mêmes qui se meuvent librement, mais des agrégats présentant un arrangement de molécules déterminé. Si ceci était la raison de l'activité optique, les corps liquides optiquement actifs ne devraient pas dévier le rayon polarisé, lorsqu'on les amène à l'état gazeux et qu'ils ont une densité de vapeur normale; or, en réalité, ceci est pourtant ainsi, comme l'a démontré Biot et plus tard Gernez. Il ne peut plus être question, dans ce cas, d'un arrangement différent des molécules; car, dans une vapeur possédant une densité normale, chaque molécule se meut séparément.

Ensuite l'activité optique est conservée également dans les dérivés des substances actives.

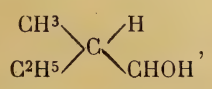
On peut en tirer cette conclusion importante, que la *raison de la déviation du plan de polarisation par les corps liquides, dissous et gazeux doit se trouver dans l'édifice moléculaire lui-même.*

52. Pasteur a émis l'opinion que les molécules optiquement actives devaient avoir une structure asymétrique; il en résulte deux configurations possibles dont l'une est l'image réfléchie de l'autre, mais qui ne sont pas superposables, comme, par exemple, la main droite et la main gauche. L'une des figures devra être celle de l'isomère dextrogyre, l'autre celle de l'isomère lévogyre.

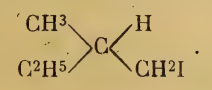
Van't Hoff et Le Bel ont donné à cette opinion un sens plus précis, grâce à leur démonstration que, d'une façon générale, il existait dans les composés optiquement actifs au moins un atome de carbone qui est lié à quatre atomes de groupements atomiques dissemblables. Van't Hoff a donné à un pareil atome de carbone le nom d'« *asymétrique* ».

Lorsque disparaît cet atome de carbone asymétrique et que deux groupements fixés par lui deviennent ainsi semblables, il y a aussi disparition de l'activité optique; on le verra à l'exemple suivant :

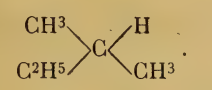
L'alcool amylique lévogyre, qui a — nous l'avons dit plus haut — la constitution :



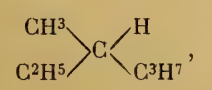
a été traité par l'acide iodhydrique gazeux et transformé ainsi en *iodure d'amyle*, auquel il faudra, par conséquent, attribuer la structure :



Ce composé était optiquement actif. Lorsqu'on traite cet iodure d'amyle par l'hydrogène naissant, l'atome d'iode est substitué par de l'hydrogène et il se forme du pentane :



Ce composé est optiquement inactif. Lorsqu'on fait, par contre, un mélange d'iodure d'amyle et d'iodure d'éthyle et qu'on le soumet à l'action du sodium, il se forme de l'*heptane* :



et celui-ci a de nouveau pu être caractérisé comme optiquement actif.

Dans le cas des composés renfermant un atome de carbone asymétrique, l' « asymétrie moléculaire » de Pasteur s'obtient de la façon suivante : La tétravalence de l'atome de carbone doit dépendre de quatre centres d'attraction qui se trouvent à sa surface. C'est ce qui lui permet de fixer des atomes ou groupement atomiques dans quatre directions. Or, Van't Hoff et Le Bel ont admis que l'atome de carbone se trouvait au centre d'un tétraèdre régulier et que les affinités de liaisons étaient orientées vers les sommets de ce dernier.

Si, dans deux modèles d'atomes (1), on donne aux groupements R, P et Q, dans les composés $C.R^2Q^2$, $G.R^2PQ$ ou $C\,R^3P$, une place différente, on peut toujours amener les modèles, par rotation, dans une position telle, que les mêmes groupements coïncident; autrement dit, les deux formes sont identiques. Or, dans les composés répondant à ces formules générales, on n'a pas observé d'isomérie optique.

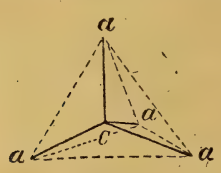


Fig. 25.

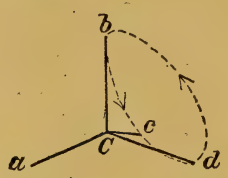


Fig. 26.

Fig. 27.

Par contre, pour des composés C.RPSQ, c'est-à-dire ayant un atome de carbone asymétrique, elle conduit à deux formes isomères. Car il résulte des figures 26 et 27 (et encore mieux des modèles) que, pour ces quatre groupements, deux arrangements différents sont possibles, dont l'un est l'image réfléchie de l'autre et qui ne sont superposables dans aucune position. Une figure de ce genre ne possède pas un seul plan de symétrie, de là le nom d' « atome de carbone asymétrique ». L'un des composés isomères dévie à droite d'un angle égal à celui dont l'autre dévie à gauche. On en comprend maintenant facilement la raison : l'arrangement des groupements atomiques autour de l'atome de carbone asymétrique provoque la rotation du plan de polarisation. Si le groupement représenté dans

(1) La compréhension des considérations suivantes se trouvera de beaucoup facilitée par des modèles d'atomes de carbone avec leurs affinités de liaison, modèles que l'on peut facilement se construire. On commence par se tailler une boule en liège, qui représente l'atome de carbone. Les affinités de liaison sont représentées par du fil de fer assez gros, d'environ 10 cm. de long, dont les extrémités sont limées en pointe ; on enfonce les fils de fer dans la boule de liège dans le sens indiqué par la figure 25. Pour représenter les liaisons d'atomes ou de groupements atomiques, on fixe alors sur les fils de fer des boules de liège différemment colorées. La différence des couleurs indique que les groupements sont différents les uns des autres.

la figure 26 provoque la déviation à droite, le groupement inverse (fig. 27) produit une déviation égale, mais en sens contraire. Or, nous avons dit plus haut que, lorsqu'il y a un atome de carbone asymétrique dans la molécule, il existe non pas deux, mais trois isomères, un dextrogyre, un lévogyre et un troisième qui est optiquement inactif. Or, ce dernier constitue toujours, ainsi qu'on peut le démontrer par voie analytique et synthétique, un mélange à parties égales du composé dextrogyre et lévogyre. Puisque ces déviations ont la même valeur et ne diffèrent que par le signe, il en résulte qu'elles se trouvent annulées.

Cette isomérie dans l'espace, appelée *isomérie stéréochimique* ou *stéréoisomérie*, ne peut être exprimée par les formules de constitution habituelles qui s'écrivent dans un plan; de là, la contradiction apparente qu'une formule de constitution peut représenter deux composés différents. D'après cela, en introduisant la théorie de Van't Hoff et Le Bel relative à la place occupée par les atomes dans l'espace, ce principe important, qui dit que l'isomérie repose sur l'arrangement différent des atomes dans la molécule, reste intact.

53. A côté de l'explication de l'isomérie optique que nous avons donnée plus haut, on pourrait encore en imaginer deux autres; elles ne peuvent cependant être exactes. Ainsi, on pourrait admettre que les quatre affinités de liaison de l'atome de carbone ne sont pas équivalentes. Dans ce cas, il devrait exister des isomères d'un composé CX^3Y; or, ceci n'a jamais été constaté.

On pourrait aussi partir de l'hypothèse que le phénomène est dû à une mobilité différente des atomes à l'intérieur de la molécule. Dans ce cas, l'isomérie optique devrait disparaître au zéro absolu, parce que, à ce moment, la mobilité des atomes doit être nulle. L'abaissement de température devrait amener une diminution progressive dans la différence des isomères, or, on n'en trouve pas le moindre indice.

Alcools supérieurs, $C^nH^{2n+2}O$.

54. Voir leurs propriétés physiques au § **45**. Il faut citer l'*alcool cétylique*, $C^{16}H^{33}.OH$, qui est un des principes essentiels du blanc de baleine, et l'*alcool myricylique*, $C^{30}H^{61}.OH$, que l'on extrait de la cire d'abeille. Pour ces termes plus élevés, le nombre des isomères possibles est évidemment considérable, mais le nombre de ceux qui sont connus est très petit. Parmi les termes supérieurs, on ne connaît que les normaux primaires.

Voir les modes de préparation des alcools secondaires et tertiaires aux

§§ **96** et **110**; voir au § **94** la méthode qui sert à caractériser la présence des groupes hydroxyles.

Alcoolates.

55. Les alcoolates sont des combinaisons qui prennent naissance en substituant par des métaux les atomes d'hydrogène dans les groupes hydroxyles des alcools. Les plus connus sont le méthylate de sodium, $CH^3O.Na$, et l'éthylate, $C^2H^5.ONa$; ce sont des poudres blanches qui peuvent donner des combinaisons cristallisées avec les alcools dont elles sont formées. Elles sont facilement solubles dans ces alcools. On les emploie dans un grand nombre de synthèses.

La solution alcoolique d'éthylate de sodium, qui s'obtient, ordinairement, en dissolvant des morceaux de sodium dans un excès d'alcool éthylique absolu, brunit, avec le temps, par suite d'une réaction d'oxydation (formation d'aldéhyde, voir § **114**), alors que la solution de méthylate de sodium dans l'alcool méthylique ne s'altère pas. Aussi préfère-t-on, dans certaines synthèses, cette dernière solution.

Les alcoolates autres que ceux des métaux alcalins ne peuvent être préparés directement en partant des métaux et des alcools. On peut toutefois les obtenir en mélangeant l'alcoolate de potassium avec un sel, tous deux dissous dans l'ammoniaque liquide; par exemple :

$$2C^2H^5OK + Ba(NO^3)^2 = 2KNO^3 + (C^2H^5O)^2Ba.$$

L'éthylate de baryum se trouve précipité. De la même manière, on prépare les alcoolates de Sr, Ca et Pb.

Dérivés halogénés des carbures saturés, éthers sels, éthers oxydes.

56. En chimie inorganique, on connaît beaucoup de composés qui contiennent un groupe hydroxyle; ce sont les *bases*, dont les propriétés présentent de grandes analogies entre elles. La conclusion se présente tout naturellement d'attribuer ce fait à la partie qui leur est commune, c'est-à-dire à OH, qui existe dans les solutions aqueuses à l'état d'ion.

Une solution aqueuse d'alcool ne conduit pas le courant électrique; par conséquent, l'alcool n'est pas ionisé; ceci ressort, du reste, aussi du fait qu'une solution de ce genre ne présente pas de réaction alcaline, par conséquent, ne contient pas d'ions OH. Il faut donc se demander si les alcools possèdent malgré cela encore des propriétés basiques. A ceci on

peut répondre par l'affirmative; car les alcools donnent avec les acides la même réaction que les substances basiques; il y a élimination d'eau :

$$\underset{\text{base}}{M\boxed{OH+H}}\underset{\text{acide}}{R} = \underset{\text{éther-sel.}}{MR} + HOH.$$

Ces composés sont donc comparables aux sels des métaux et s'appellent *éthers composés* ou *éthers-sels.*

Comme les bases diffèrent des alcools, les modes de formation des sels diffèrent notablement des éthers-sels.

La formation d'un sel au moyen d'un acide et d'une base se fait instantanément; elle constitue une réaction d'ions, car l'entreion hydrogène de l'acide se combine à l'ion hydroxyle de la base (*Chimie Inorganique*, **66**) :

$$\underset{\text{base}}{[B^{\cdot} + OH']} + \underset{\text{acide}}{[H' + S']} = \underset{\text{sel}}{[B^{\cdot} + S']} + H^2O.$$

Au contraire, la formation des éthers-sels ne s'effectue que très lentement, surtout à la température ordinaire. On a affaire, dans ce cas, à une réaction entre l'alcool non ionisable et l'acide :

$$\underset{\text{alcool}}{R.OH} + \underset{\text{acide}}{[H^{\cdot} + S']} = \underset{\text{éther-sel}}{R.S} + H^2O.$$

En général, on a observé que les réactions d'ions s'effectuent instantanément, la plupart des réactions moléculaires, par contre, avec lenteur.

Beaucoup de bases passent, par perte d'eau, à l'état d'anhydrides ou d'oxydes. On rencontre cette même propriété chez les alcools. Par élimination d'une molécule d'eau dans deux molécules d'alcool, il se forme des combinaisons $C^nH^{2n+1} — O — C^nH^{2n+1}$, ou lorsque l'élimination d'eau a lieu entre deux alcools différents, des combinaisons $C^nH^{2n+1} — O — C^mH^{2m+1}$; on appelle ces composés *éthers* (*oxydes*), ces derniers plus spécialement *éthers mixtes.*

Dérivés halogénés des carbures saturés.

57. Ils peuvent être considérés comme les éthers des acides halogénés, ainsi qu'il résulte de leur formation au moyen de l'alcool et d'un acide halogéné :

$$C^nH^{2n+1}\boxed{OH+H}X = C^nH^{2n+1}X + H^2O.$$

Pour obtenir de cette façon des dérivés halogénés, on sature l'alcool d'acide halogéné sec et chauffe ensuite dans des appareils clos (tubes scellés) ou au réfrigérant ascendant. On peut aussi chauffer l'alcool en présence d'acide sulfurique et d'un sel halogéné de sodium :

$$C^2H^5OH + SO^4H^2 + KBr = C^2H^5Br + KHSO^4 + H^2O.$$

Disons encore quelques mots au sujet de deux autres modes de formation des dérivés halogénés, que nous avons déjà cités en passant (**30**, **43**) :

Action des composés halogénés du phosphore sur les alcools. Celle-ci peut, dans certains cas, être très violente. Aussi, lorsqu'il s'agit d'obtenir des iodures et bromures alcooliques, ne part-on pas, généralement, de PBr^3 ou PI^3 tout préparés, mais directement du phosphore et du brome ou de l'iode. Ainsi, pour préparer le bromure d'éthyle, on ajoute du phosphore rouge à de l'alcool absolu; le phosphore ne se dissout pas. Puis on fait tomber, goutte à goutte, du brome en ayant soin de bien refroidir. Chaque goutte de brome donne avec le phosphore PBr^3, qui agit sur l'alcool avec formation de bromure d'éthyle :

$$PBr^3 + 3C^2H^5.OH = P(OH)^3 + 3C^2H^5Br.$$

On continue à faire tomber avec précaution du brome, jusqu'à ce qu'on ait ajouté la quantité correspondant à l'équation. On attend pendant quelques heures, afin que la réaction soit aussi complète que possible; on a alors un mélange qui consiste principalement en acide phosphoreux et bromure d'éthyle. Étant donné que ce dernier bout à 38,4° et que l'acide phosphoreux n'est pas volatil, on pourra les séparer par distillation au bain-marie.

58. *Action des halogènes sur les hydrocarbures.* D'après cette méthode, on ne peut préparer que les chlorures et les bromures, l'iode n'ayant pas d'action sur les hydrocarbures. Mais on n'emploie que rarement ce procédé. Car, tandis que par les autres méthodes on obtient les alcoyl-halogènes non mélangés à des substances analogues, celle-ci donne des mélanges dont la séparation est souvent très difficile. Ceci a deux raisons. La première est qu'en mettant une molécule C^nH^{2n+2} au contact d'une molécule de chlore ou de brome, on n'obtient pas une transformation intégrale d'après l'équation :

$$C^nH^{2n+2} + Cl^2 = C^nH^{2n+1}Cl + HCl,$$

mais il se forme simultanément des composés

$$C^nH^{2n}Cl^2, \quad C^nH^{2n-1}Cl^3, \quad \text{etc.};$$

bien entendu, une partie de l'hydrocarbure reste, dans ce cas, inattaquée.

La formation de ces produits de substitution d'ordre supérieur peut être presque totalement évitée lorsqu'on ne fait agir les halogènes que sur la *vapeur* des hydrocarbures en ébullition.

L'autre raison est que les halogènes substituent l'hydrogène à différents endroits de la molécule. Ainsi, par l'action du chlore sur le pentane-*n*, il se forme simultanément du chlorure d'amyle primaire et secondaire :

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CH^2Cl \quad \text{et} \quad CH^3.CH^2.CH^2.CHCl.CH^3;$$

ceci peut être démontré par la préparation des alcools au moyen de ces chlorures et par leur oxydation.

59. Nous donnons dans le tableau suivant quelques propriétés physiques des dérivés halogénés :

ALCOYLE		CHLORURE		BROMURE		IODURE	
Formule	Nom	Point d'ébull.	Poids spécifique	Point d'ébull.	Poids spécifique	Point d'ébull.	Poids spécifique
CH^3	Méthyle. . . .	−23.7°	0.952 (0°)	+4.5°	1.732 (0°)	+45°	2.293 (18°)
C^2H^5	Ethyle	+12.2°	0.918 (8°)	38.4°	1.468 (13°)	72.8°	1.944 (14°)
C^3H^7	Propyle-*n*. . .	+46.5°	0.912 (0°)	71°	1.383 (0°)	102.5°	1.786 (0°)
C^4H^9	Butyle-*n* prim.	78°	0.907 (0°)	101°	1.305 (0°)	130°	1.643 (0°)
C^5H^{11}	Amyle-*n* prim.	107°	0.901 (0°)	129°	1.246 (0°)	156°	1.543 (0°)

On voit d'après ce tableau que seuls les chlorures inférieurs et le bromure de méthyle sont gazeux à la température ordinaire. Presque tous les autres sont liquides, les termes supérieurs solides. Le poids spécifique des chlorures est inférieur à 1 et diminue avec le nombre croissant des atomes de carbone. Le poids spécifique des bromures et iodures est, pour les termes inférieurs, notablement supérieur à 1, mais diminue avec le nombre croissant des atomes de carbone, de sorte que les termes supérieurs de cette série homologue sont de nouveau plus légers que l'eau; ils sont tous très peu solubles dans l'eau; par contre, ils se dissolvent facilement dans de nombreux liquides organiques. Les termes inférieurs sont doués d'une odeur éthérée agréable.

Les points de fusion de quelques-uns de ces composés ont été déterminés exactement :

CH^3Cl	-103°6	CH^3Br	-96°8	CH^3I	-66°1
C^2H^5Cl	-140.85	C^2H^5Br	-119.0	C^2H^7I	-110.9
C^3H^7Cl-*n*	-122.5	C^3H^7Br-*n*	-109.85	C^3H^7I-*n*	-101.4

Ils sont donc très bas.

L'action des alcoyl-halogènes sur l'azotate d'argent est très différente de celle des sels métalliques halogénés. Dans ces derniers, les éléments halogènes sont précipités en solution alcoolique ou aqueuse, immédiatement et quantitativement, à l'état de sel halogéné d'argent correspondant. Au contraire, l'azotate d'argent ne produit dans les solutions des alcoyl-halogènes aucune précipitation immédiate de sel halogéné d'argent, mais le précipité n'apparaît qu'après un certain temps.

Ici encore, comme au § 56, ce phénomène s'explique, parce que, dans le premier cas, on a affaire à une réaction des ions, dans le second à une réaction moléculaire. Il démontre que la solution d'un alcoyl-halogène ne contient pas d'ions halogènes, ou du moins très peu.

Les combinaisons halogénées sont transformables les unes dans les autres. Ainsi, on peut obtenir les iodures alcooliques en chauffant les chlorures en présence de KI, CaI^2, etc. Or, ces transformations sont souvent incomplètes. On se sert surtout des dérivés iodés pour introduire des alcoyles dans les composés organiques.

On connaît aussi des dérivés fluorés; ils sont plus volatiles que les composés chlorés correspondants et peuvent, entre autres, être obtenus par l'action du fluorure d'argent sur un iodure alcoolique.

Éthers-sels dérivés d'autres acides minéraux.

60. On connaît des éthers d'un grand nombre d'acides minéraux. La plupart n'ont de valeur particulière, ni au point de vue théorique ni au point de vue industriel. Leurs méthodes générales de préparation sont :

1° Action d'un acide sur l'alcool absolu; par exemple :

$$C^2H^5 \boxed{OH + H} ONO^2 = H^2O + C^2H^5.ONO^2.$$

azotate d'éthyle.

Action d'un dérivé halogéné sur les sels d'argent; par exemple :

$$SO^4 \boxed{Ag^2 + 2I} C^2H^5 = SO^4(C^2H^4)^2 + 2AgI.$$

sulfate de diéthyle.

3° Action des chlorures des acides minéraux sur les alcools ou alcoolates; par exemple :

$$PO \boxed{Cl^3 + 3Na} OC^2H^5 = PO(OC^2H^5)^3 + 3NaCl.$$

chlorure de l'acide phosphorique. — phosphate neutre d'éthyle.

Par contre, les *éthers acides de l'acide sulfurique*, appelés généralement *acides alcoyl-sulfuriques*, jouent un rôle important. *L'acide éthylsulfurique*, $C^2H^5O.SO^3H$, s'obtient en mélangeant de l'alcool éthylique à de l'acide sulfurique concentré; la transformation n'est pas complète dans cette réaction; il se fait un état d'équilibre (v. § **98**), de sorte qu'il reste toujours de l'acide sulfurique libre qu'il faut séparer de l'acide éthylsulfurique. Ceci s'effectue facilement en transformant l'acide en son sel de Ba, Sr ou Ca; car ceux-ci sont très solubles dans l'eau, alors que les sulfates eux-mêmes sont insolubles. Il suffit donc de neutraliser le mélange d'acide sulfurique et d'acide éthylsulfurique au moyen de carbonate de baryum, pour obtenir une solution d'éthylsulfate de baryum $\overset{ba}{C^2H^5}>SO^4$; en le décomposant par la quantité calculée d'acide sulfurique, on obtient l'acide éthylsulfurique libre. A température ordinaire, c'est un liquide huileux, fortement acide, qui est miscible à l'eau en toutes proportions et dont la solution aqueuse se décompose, lentement à la température ordinaire et rapidement à l'ébullition, en donnant de l'acide sulfurique et de l'alcool.

Les sels de baryum des acides amylsulfuriques se différencient par leur solubilité dans l'eau. Pasteur a réussi à les séparer (en partie) par cristallisation fractionnée. Il a pu séparer ainsi presque entièrement l'alcool amylique optiquement actif de l'isobutylcarbinol, $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.CH^2CH^2OH$, dans le mélange des alcools amyliques, qui s'obtient par distillation fractionnée de l'huile de fusel et qui bout à 130-132°; l'isobutylcarbinol est le principal constituant de ce mélange.

Les sels de l'acide éthylsulfurique sont bien cristallisés; le sel de potassium s'emploie des fois pour la préparation des dérivés éthylés. Ainsi, le bromure d'éthyle s'obtient très bien par la distillation sèche d'un mélange de bromure de potassium et d'éthylsulfate de potassium :

$$KO.SO^2.O\boxed{C^2H^2+Br}K = KO.SO^2.OK + C^2H^5Br.$$

sulfate de potassium.

Le *sulfate de diméthyle* $(CH^3)^2SO^4$ s'obtient par distillation de l'acide méthyl-sulfurique dans le vide :

$$2CH^3HSO^4 = (CH^3)^2SO^4 + SO^4H^2$$

Ce composé constitue un liquide huileux, bouillant à 188°; on l'utilise souvent pour l'introduction du groupe méthyle dans les composés.

Éthers-oxydes.

61. Williamson a démontré, par synthèse, la structure de ces combinaisons qui sont isomères avec les alcools; en effet, il les obtint par l'action des alcoolates sur les dérivés halogénés des carbures saturés :

$$C^nH^{2n+1}.O\,\boxed{Na + I}\,C^mH^{2m+1} = C^nH^{2n+1}.O.C^mH^{2m+1} + NaI.$$

Cette réaction constitue un nouveau point d'appui pour l'hypothèse, émise au § **43**, d'après laquelle, dans les alcoolates, l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle est celui qui est remplacé par un métal. Si ceci n'était pas ainsi, c'est-à-dire si le métal s'était substitué à un atome d'hydrogène fixé au carbone, le méthylate de sodium, par exemple, aurait la formule $Na - CH^2 - OH$, et sous l'action de l'iodure d'éthyle ce composé donnerait de l'alcool propylique :

$$C^2H^5\,\boxed{I + Na}\,CH^2OH,$$

ce qui n'est nullement le cas. Il se forme, dans cette réaction, de l'éther méthyl-éthylique qui a bien la formule empirique, mais non pas les propriétés d'un alcool.

62. Le composé le mieux connu de la série homologue des éthers oxydes est l'*éther diéthylique* ou *éther éthylique* qu'on appelle aussi tout simplement « éther ». Ce composé s'obtient, dans l'industrie et au laboratoire, au moyen de l'alcool éthylique et de l'acide sulfurique concentré. A cet effet, on chauffe un mélange de 5 parties en poids d'alcool (à 90 °/₀) avec 9 parties en poids d'acide sulfurique concentré, entre 130 et 140°. Il passe un mélange d'éther et d'eau à la distillation; on fait couler de l'alcool dans le liquide chauffé, avec une telle vitesse que celui-ci reste à peu près constant. L'éther distille ainsi d'une façon continue; lorsqu'on a ajouté environ six fois autant d'alcool que n'en contenait le mélange initial avec l'acide sulfurique, le distillatum devient de plus en plus riche en alcool, et bientôt la formation d'éther s'arrête complètement.

Voici l'explication de ce qui se passe dans cette réaction : l'alcool et l'acide sulfurique donnent d'abord, comme nous l'avons vu au § **60**, de l'acide éthylsulfurique. Lorsqu'on chauffe de l'acide éthylsulfurique avec de l'*eau*, il est saponifié; il se forme de nouveau de l'acide et de l'alcool :

$$C^2H^5\,\boxed{OSO^3H + H}\,OH = C^2H^5.OH + SO^4H^2.$$

Mais, si au lieu d'eau, on fait agir de l'alcool éthylique sur l'acide

éthylsulfurique, il se forme de l'éther et de l'acide sulfurique, d'après un procédé tout à fait analogue :

$$C^2H^5 \boxed{OSO^3H + H} O.C^2H^5 = C^2H^5O.C^2H^5 + SO^4H^2.$$

La formation des éthers-oxydes est donc basée sur la formation d'acide éthylsulfurique et sa décomposition en éther éthylique et acide sulfurique grâce à des nouvelles quantités d'alcool. L'acide sulfurique se trouvant ainsi régénéré peut donner de nouveau de l'acide éthylsulfurique et ainsi de suite. On pourrait en conclure qu'une petite quantité d'acide sulfurique peut transformer des quantités illimitées d'alcool en éther, alors que l'expérience nous apprend qu'il n'en est rien. Ceci s'explique par le fait que, dans la formation de l'acide éthylsulfurique au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, il se forme de l'eau :

$$C^2H^5 \boxed{OH + H} SO^4H = C^2H^5SO^4H + H^2O.$$

Cette eau passe, en partie, à la distillation avec l'éther formé ; mais une autre partie reste dans le ballon et décompose l'acide éthylsulfurique, qui vient de prendre naissance, en alcool et acide sulfurique; lorsque la teneur en eau du mélange qui se trouve dans le ballon commence à dépasser une certaine limite, la formation de l'acide éthylsulfurique cesse complètement et, par conséquent, la formation d'éther est terminée.

Si, au lieu d'alcool *éthylique*, on verse un autre alcool dans le mélange initial, un peu avant de commencer la distillation, on obtient un éther mixte :

$$C^2H^5 \boxed{SO^4H + H} OC^5H^{11} = C^2H^5.O.C^5H^{11} + SO^4H^2.$$

Ceci est une preuve que la formation de l'éther passe réellement par les deux phases indiquées plus haut.

Senderens a trouvé qu'en ajoutant 5 % du poids du liquide à du sulfate d'alumine ou de plomb, la formation de l'éther se trouvait notablement favorisée, celle-ci s'effectuant alors régulièrement à 120°. De plus, il trouva que l'éther se préparait facilement en faisant passer de la vapeur d'alcool sur de l'alumine précipitée (Al^2O^3) à 240-260°.

Les homologues supérieurs de l'éther éthylique ne s'obtiennent pas en chauffant les alcools correspondants avec de l'acide sulfurique, même si l'on y ajoute les sulfates en question. Il ne se forme que des hydrocarbures non saturés C^nH^{2n}.

L'éther brut ainsi préparé contient, à part l'eau, encore de l'alcool et un

peu de SO^2. On l'abandonne pendant quelques jours sur de la chaux vive, qui fixe l'eau, SO^2 et aussi une partie de l'alcool, puis on distille au bain-marie à une température de 55° environ. Pour éliminer les traces d'alcool qu'il contient encore on l'agite à plusieurs reprises avec des petites quantités d'eau, et distille — pour se débarrasser de nouveau de l'eau — d'abord sur du chlorure de calcium et finalement sur du sodium.

63. L'éther diéthylique est un liquide incolore, très mobile, à odeur suave; il bout déjà à 35.6° et se solidifie à -117.6°. Il est facilement inflammable et brûle avec flamme éclairante. Lorsqu'on respire ses vapeurs, elles provoquent l'insensibilité; on l'emploie fréquemment comme narcotique à la place du chloroforme, ses effets étant moins désagréables au réveil. L'évaporation de l'éther produit un froid intense; un ballon contenant de l'éther se recouvre extérieurement d'une couche de glace, lorsqu'on active l'évaporation en faisant barboter un courant d'air énergique dans l'éther. Avant l'introduction de la cocaïne, on employait l'éther, grâce au froid que produit son évaporation, pour provoquer sur le corps l'insensibilité (anesthésie) locale. L'éther est peu soluble dans l'eau; à 24°,100 gr. d'eau dissolvent 6.25 gr. d'éther; inversement, l'eau se dissout un peu dans l'éther (2 vol. pour cent à 12°). Par suite de son point d'ébullition peu élevé, l'éther s'évapore rapidement à l'air libre. Le mélange des vapeurs d'éthers avec l'air peut provoquer une forte explosion; aussi faut-il manipuler l'éther avec précaution et opérer à distance convenable de toute flamme.

L'éther constitue au laboratoire un moyen indispensable comme dissolvant des graisses, huiles et résines, ainsi que pour faire des cristallisations d'un grand nombre de composés ou pour faire l'épuisement de solutions aqueuses. Il a quelques emplois dans l'industrie.

L'éther diéthylique se prépare aussi avec facilité, d'après la méthode de Senderens, lorsqu'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de l'alumine précipitée, chauffée à 240-260°.

64. Les éthers-oxydes sont assez difficilement attaquables par les agents chimiques. A la température ordinaire, les acides, les alcalis, le pentachlorure de phosphore sont sans action; le sodium ne donne aucun dégagement d'hydrogène. Mais, lorsqu'on les chauffe avec les acides halogénés, il se forme des combinaisons halogénées. Ainsi, HI donne, déjà à température ordinaire, de l'alcool et un iodure alcoolique :

$$C^nH^{2n+1}\boxed{O.C^mH^{2m+1}+H}\,I = C^nH^{2n+1}I + C^mH^{2m+1}OH\,;$$

et si l'on chauffe, il donne de l'eau et deux iodures alcooliques :

$$C^nH^{2n+1}\boxed{O}\boxed{C^mH^{2m+1}+\boxed{2H}}I = C^nH^{2n+1}I + C^mH^{2m+1}I + H^2O$$

Radicaux alcooliques combinés au soufre.

65. Les éléments qui se trouvent dans une série verticale du système périodique présentent, ainsi que nous l'apprend la chimie inorganique, des analogies dans le type de leurs combinaisons, ce qui est dû à l'équivalence, et aussi une certaine analogie dans leurs propriétés chimiques, ainsi que dans celles de leurs combinaisons. L'expérience a appris qu'on retrouve dans les propriétés des composés organiques, que donnent les éléments appartenant à un groupe de ce genre, les propriétés des composés minéraux analogues, avec toutes les nuances de différence et d'analogie; souvent même, elles sont encore bien plus prononcées. Nous allons le démontrer en comparant les composés oxygénés étudiés jusqu'ici aux composés sulfurés de structure analogue.

On peut se représenter les alcools et les éthers-oxydes comme dérivés de l'eau, par substitution d'un ou des deux atomes d'hydrogène par un alcoyle. Les composés sulfurés correspondants peuvent, de la même façon, se déduire de l'hydrogène sulfuré; ils sont donc représentés par es formules :

$$C^nH^{2n+1}SH \quad \text{et} \quad C^nH^{2n+1}.S.C^mH^{2m+1}.$$

Les premiers portent le nom de *mercaptans*, les seconds de *thioéthers*.

L'analogie de ces composés avec les alcools et les éthers apparaît d'abord dans leur mode de formation; ainsi, si, au lieu de KOH, on fait agir KSH sur les alcoylhalogènes, on obtient un mercaptan :

$$C^nH^{2n+1}\boxed{X+K}SH = C^nH^{2n+1}SH + KX.$$

Dans les mercaptans, on retrouve cette particularité des alcools, qu'un atome d'hydrogène, contrairement à tous les autres atomes de la molécule, est remplaçable par un métal; en nous basant sur les mêmes considérations (**43**) que dans le cas des alcools, nous pouvons donc admettre que cet atome d'hydrogène est fixé au soufre; car il est différent de tous les autres qui sont directement liés à l'atome de carbone.

De la même façon que les éthers prennent naissance par l'action des alcoylhalogènes sur les alcoolates, on obtient les thioéthers en traitant les

composés métalliques des mercaptans, qu'on appelle *mercaptides*, par les alcoylhalogènes.

L'eau est un corps neutre; l'hydrogène sulfuré est un acide faible; à cela correspond que les alcools ne donnent pas d'alcoolates au contact des alcalis, mais seulement sous l'action des métaux alcalins eux-mêmes, alors que les mercaptans donnent des mercaptides même au contact des bases des métaux lourds. Un alcool peu soluble dans l'eau, par exemple l'alcool amylique, ne se dissout non plus dans les alcalis; les mercaptans sont insolubles dans l'eau, par contre très solubles dans les alcalis, avec formation de mercaptides; ils présentent donc un caractère acide.

Mercaptans ou Sulfhydrates d'alcoyles, Thioalcools.

66. A côté du mode de formation indiqué, les mercaptans peuvent encore prendre naissance par l'action de P^2S^5 sur les alcools :

$$5\,C^nH^{2n+1}.OH + P^2S^5 = 5\,C^nH^{2n+1}.SH + P^2O^5,$$

ou par distillation d'un mélange d'une solution d'alcoylsulfate de potassium et de sulfhydrate de potassium :

$$C^2H^5\,\boxed{OSO^3K + K}\,SH = C^2H^5.SH + SO^4K^2.$$

Ces composés sont des liquides volatils, leurs points d'ébullition sont notablement inférieurs à ceux des alcools correspondants; le sulfhydrate de méthyle, par exemple, bout à $+6°$, l'alcool méthylique à 66°. Ils sont caractéristiques par leur *odeur tout à fait repoussante*, propriété commune à presque tous les composés sulfurés volatils.

Notre odorat est très sensible même à des traces de mercaptans; par l'odorat, on peut même déceler la présence de traces de ces composés, alors que les moyens chimiques ne permettent plus de les caractériser.

On connaît un grand nombre de combinaisons métalliques du mercaptan : les mercaptides; parmi ceux-ci, il y en a qui sont bien cristallisés, par exemple ceux du mercure qui prennent naissance par l'action du mercaptan sur l'oxyde de mercure. C'est de là aussi que vient le nom de ces composés : *corpus mercurio aptum* a été contracté en « mercaptan ». Il se forme des composés analogues, par exemple avec le bismuth, le cuivre et le plomb; ces derniers sont jaunes. Sous l'action des acides minéraux, les mercaptides remettent tous le mercaptan en liberté.

Thioéthers ou éthers sulfurés.

67. Les thioéthers peuvent s'obtenir, soit d'après la méthode décrite au § **65**, soit en traitant les alcoylsulfates par le sulfure de potassium K^2S :

$$2\,C^2H^5\,\boxed{O.SO^3K + K^2}\,S = (C^2H^5)^2S + 2SO^4K^2.$$

éthylsulfate de K.

Les thioéthers sont des composés indifférents au point de vue chimique; lorsqu'ils ne sont pas tout à fait purs, ils ont une odeur repoussante que l'on peut détruire en les chauffant avec du cuivre en poudre. Ils sont liquides et insolubles dans l'eau; avec les sels métalliques, ils forment des combinaisons doubles, par exemple $(C^2H^5)^2SHgCl^2$.

Ils possèdent la curieuse propriété de s'unir à une molécule d'iodure alcoolique en donnant des combinaisons cristallisées, très solubles dans l'eau, par exemple $(C^2H^5)^3SI$. Ces combinaisons portent le nom d'*iodures de sulfonium*. En les traitant par l'oxyde d'argent humide, I est substitué par OH :

$$(C^2H^5)^3S\,\boxed{I + Ag}\,OH = (C^2H^5)^3S.OH + AgI,$$

et on obtient les *hydroxydes de sulfonium;* ces composés sont très solubles dans l'eau et *présentent une réaction fortement alcaline*. Ils se comportent absolument comme des bases fortes; ils donnent des sels avec les acides et absorbent avec avidité l'acide carbonique de l'air. Dans leurs sels halogénés, le soufre est le seul élément qui soit capable de fixer plus d'un atome ou groupement atomique monovalent; la structure de ces composés devra, par conséquent, être la suivante :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ Cl \end{matrix} \Big\rangle S.$$

L'hydrogène sulfuré est oxydé lentement par l'oxygène de l'air. Les mercaptans se comportent de la même manière en donnant des *disulfures*, par exemple $C^2H^5.S.S.C^2H^5$.

La preuve que dans ce cas c'est réellement l'hydrogène fixé au soufre qui a été oxydé, que les disulfures possèdent donc la structure indiquée ci-dessus, c'est que l'on obtient aussi ces combinaisons en chauffant de l'éthylsulfate de potassium avec K^2S^2.

Les *sulfoxydes*, $\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ C^nH^{2n+1} \end{matrix}\Big\rangle SO$, prennent naissance par oxydation des thioéthers au moyen de l'acide azotique. On reconnaît leur structure au fait qu'il est facile de les réduire de nouveau en thioéthers; ceci ne serait pas possible, si l'oxygène était fixé au carbone; car, ni les alcools, ni les éthers, ne perdent leur oxygène par réduction modérée.

Les *sulfones* sont des combinaisons auxquelles on attribue la constitution suivante (**68**) : $\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ C^nH^{2n+1} \end{matrix}\Big\rangle SO^2$. Ils prennent naissance par oxydation plus

énergique des thioéthers, ou encore par oxydation des sulfoxydes; ils ne sont pas réduits par l'hydrogène naissant.

Acides sulfoniques.

68. Les acides sulfoniques sont le produit d'une oxydation énergique des mercaptans au moyen de l'acide azotique. Ils possèdent la formule $C^nH^{2n+1}SO^3H$. Dans cette oxydation, les groupes alcoyles restent intacts; car les sels de ces acides sulfoniques prennent aussi naissance par l'action d'un iodure alcoolique sur un sulfite :

$$C^2H^5 \boxed{I + K} SO^3K = KI + C^2H^5SO^3K.$$

Le soufre doit être lié directement au carbone dans les acides sulfoniques, puisqu'il l'est aussi dans les mercaptans. La preuve est que l'on peut de nouveau réduire ces acides en mercaptans. La structure de l'acide éthylsulfonique est par conséquent : $CH^3.CH^2.SO^3H$.

Le groupe SO^3H contient un hydroxyle; car PCl^5 donne avec un acide sulfonique la combinaison $C^nH^{2n+1}SO^2Cl$; sous l'action de l'eau, celle-ci régénère l'acide sulfonique. La structure de ce dernier est par conséquent :

$$C^3H^{2n+1}.SO^2.OH.$$

Les acides alcoylsulfoniques sont des acides très forts; ce sont des combinaisons cristallisées, très hygroscopiques et facilement solubles dans l'eau.

En traitant les composés $C^nH^{2n+1}SO^2Cl$, dont nous avons parlé plus haut et qu'on appelle *sulfochlorures*, par l'hydrogène naissant, l'atome de chlore est remplacé par l'hydrogène; les corps $C^nH^{2n+1}-SO^2H$, qui prennent ainsi naissance, portent le nom d'*acides sulfiniques*. Lorsqu'on fait agir un alcoylhalogène sur le sel de sodium d'un acide sulfinique, il se forme des sulfones (**67**) :

$$C^2H^5S\begin{cases} O^2 \\ \boxed{Na + Br}\ C^2H^5 \end{cases} = \begin{matrix} C^2H^5 \\ C^2H^5 \end{matrix}\Big\rangle SO^2 + NaBr;$$

leur structure apparaît nettement dans cette formation.

RADICAUX ALCOOLIQUES COMBINÉS A L'AZOTE

I. — Amines.

69. Au § **65** nous avons attiré l'attention sur le fait que les propriétés des composés minéraux étaient souvent encore plus prononcées dans les composés organiques qui peuvent être déduits des premiers. Les combinaisons qui feront l'objet de nos considérations dans ce chapitre en fournissent un nouvel exemple frappant.

On désigne, en général, comme *amines* des composés que l'on peut déduire de l'ammoniaque, en substituant ses atomes d'hydrogène par des radicaux d'hydrocarbures. La propriété la plus caractéristique de l'ammoniaque est de pouvoir s'additionner directement aux acides en formant des sels :

$$NH^3 + H.X = NH^4X.$$

L'azote passe ainsi de l'état tétravalent à l'état pentavalent, fait qui est, sans doute, en rapport avec ses propriétés basiques. On peut en dire autant des alcoylamines.

En solution aqueuse équimoléculaire, les termes inférieurs, du moins, conduisent mieux le courant électrique que l'ammoniaque; les amines forment donc des bases plus fortes que celui-ci (voir *Chimie Inorganique* **66** et **238**).

On pourra en dire autant des combinaisons organiques qui correspondent à l'hydroxyde d'ammonium NH^4OH. Ce dernier n'est pas connu à l'état libre; il existe, cependant, dans la solution aqueuse d'ammoniaque. Il est très instable, car il suffit de chauffer la solution pour qu'il se décompose entièrement en eau et ammoniaque. Il ne possède qu'un caractère faiblement basique, c'est-à-dire que la solution aqueuse ne contient que peu d'ions $NH^{4\cdot}$ et OH', le composé ayant grande tendance à se décomposer en NH^3 et H^2O. Or, une décomposition de ce genre n'est plus possible dans des composés qui, à la place des quatre atomes d'hydrogènes du groupe NH^4, contiennent quatre groupes alcoyles; l'expérience a appris qu'ils sont très stables. L'azote ne pouvant, dans ce cas, reprendre l'état trivalent, les propriétés basiques de ces composés ont augmenté à tel point — par rapport à NH^4OH — qu'ils sont tout aussi

ionisables que les alcalis, c'est-à-dire que la *dissociation est déjà presque complète dans des dilutions au centième.* L'ammoniaque donne un sel double de platine $(NH^4)^2PtCl^6$ et un sel double d'or $(NH^4)\ AuCl^4$; de même les amines organiques.

Nomenclature et isomérie.

70. Suivant qu'un, deux ou tous les trois atomes d'hydrogène dans NH^3 sont remplacés par des groupes alcoyles, on classe les amines en amines *primaires* (bases amidées), *secondaires* (bases imidées) et *tertiaires* (bases nitrilées). Les combinaisons NR^4OH (R = alcoyle) portent le nom de *bases ammoniums quaternaires.*

Dans les amines, l'isomérie peut avoir différentes raisons ; tout d'abord, elle peut, comme dans le cas des alcools, etc., être basée sur la ramification des chaînes de carbone; ensuite, la position de l'azote dans la molécule, et enfin les deux circonstances réunies, peuvent donner lieu à l'isomérie. De plus, il faut encore tenir compte, dans ce cas, du caractère primaire, secondaire ou tertiaire de l'amine.

Une combinaison C^3H^9N, par exemple, peut être : la *propylamine* ou *isopropylamine*, $CH^3.CH^2.CH^2NH$ ou $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH.NH^2$, primaire ; la *méthyléthylamine*, $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>NH$, secondaire; la *triméthylamine*, $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\\CH^3\end{matrix}>N$, tertiaire.

Mode de formation.

71. Lorsqu'on chauffe de l'ammoniaque en solution alcoolique ou aqueuse avec un alcoylhalogène, voici ce qui se passe :

$$\text{I)}\quad C^nH^{2n+1}.Cl + pNH^3 = C^nH^{2n+1}NH^2.HCl + (p-1)NH^3;$$

l'alcoylhalogène se fixe à NH_3, comme ce dernier s'additionne à HCl. Or, le sel chlorhydrique ainsi formé rencontrant de l'ammoniaque et de l'amine primaire est partiellement mis en liberté.

L'amine primaire libre réagit encore de la même façon avec l'alcoylhalogène :

$$\text{II)}\quad C^nH^{2n+1}Cl + NH^2C^nH^{2n+1} = (C^nH^{2n+1})^2NH.HCl.$$

De cette amine secondaire est libérée aussi une partie qui se transforme plus loin :

$$\text{III)}\quad (C^nH^{2n+1})^2NH + C^nH^{2n+1}Cl = (C^nH^{2n+1})^3N.HCl.$$

Enfin, l'amine tertiaire, qui est également mise en liberté par l'ammo-

niaque dans une partie du sel, additionne de l'alcoylhalogène et donne le sel halogéné d'une base ammonium quaternaire :

$$\text{IV)}\quad (C^nH^{2n+1})^3N + C^nH^{2n+1}Cl = (C^nH^{2n+1})^4N.Cl.$$

Dans la réaction que nous venons de décrire, nous supposons que l'ammoniaque est employé en excès; or, même lorsque ceci n'est pas le cas, et en général toutes les fois que l'on chauffe des alcoylhalogènes avec de l'ammoniaque, la réaction traverse ces quatre phases. Le résultat final est, par conséquent, la coexistence d'amines primaires, secondaires, tertiaires et de bases ammoniums. On peut, cependant, souvent choisir la proportion d'ammoniaque et d'alcoylhalogène de telle façon, qu'il se forme une amine déterminée comme *produit principal.* La nature de l'alcoyle a aussi une grande influence sur le genre du produit de réaction.

La *séparation des amines* et des bases ammoniums s'effectue facilement. Car, tandis que les premières se volatilisent sans décomposition et que les premiers termes sont même gazeux, les bases ammoniums ne sont pas volatiles. Si l'on ajoute donc de la potasse au mélange des bases ammoniums avec les sels halogénés des amines et que l'on distille, il n'y a que les premiers qui passent à la distillation. Pour séparer le chlorhydrate de l'amine primaire du mélange des chlorhydrates des trois amines, on a recours, dans la préparation en grand, à la cristallisation fractionnée, du moins pour les termes inférieurs; les termes supérieurs se séparent plus aisément par distillation fractionnée des amines libres (voyez aussi § **72**).

Il existe différentes méthodes qui permettent d'obtenir les amines primaires exemptes d'amines secondaires et tertiaires (voir §§ **74**, **84**, **346** et **394**).

Pour la préparation d'amines secondaires pures, voyez § **288**.

La vitesse de formation des iodures (ou bromures) de tétra-alcoylammonium au moyen de la triéthylamine et d'un iodure (ou bromure) alcoolique a été étudiée par Menschutkin. Il s'agit, dans ce cas, sans doute d'une réaction bimoléculaire : $N(CH^3)^3 + CH^3I = N(CH^3)^4I$, qui se passe donc suivant l'équation :

$$\frac{dx}{dt} = c(a - x)(b - x)$$

(voyez *Chimie Inorganique*, **50**), c étant la constante de réaction, a et b les quantités initiales d'amine et d'iodure dans l'unité de volume et exprimées en mol., et x la quantité des deux corps entrés en réaction

après un temps t. En résolvant cette équation par le calcul intégral, on obtient :

$$c = \frac{1}{t(a-b)} l . \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \; (l = \text{logarithme naturel}).$$

Ces essais ont été faits en mélangeant des quantités déterminées d'amine et d'iodure dans un solvant commun ; la température a été maintenue constante et après un certain temps t la valeur de x a été déterminée. Or, si l'on substitue dans cette équation les valeurs correspondantes de t et de x, on obtiendra pour c toujours la même valeur.

On a constaté régulièrement la constance de C dans les différents solvants. Mais ce qui était curieux, c'était les écarts que présentait la valeur de c suivant le dissolvant.

En faisant agir la triéthylamine sur l'iodure d'éthyle, la valeur de c était 0.000 180, lorsqu'on employait l'hexane comme dissolvant. Mais, quand on dissolvait les deux substances dans l'alcool méthylique, c était = 0.0516 ou 286.6 fois plus grand.

Ce cas n'est pas du tout le seul de ce genre; dans un très grand nombre de réactions, on a pu démontrer une grande influence du dissolvant sur la vitesse des réactions. On ne possède pas encore d'explication entièrement satisfaisante de ce phénomène.

Propriétés.

72. Les amines primaires, secondaires et tertiaires sont nettement caractérisées par la façon bien différente dont elles se comportent vis-à-vis de l'acide azoteux HONO.

Les amines primaires donnent, sous l'action de cet acide, de l'alcool et de l'eau, en même temps qu'un dégagement d'azote :

$$\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ +OH \end{matrix} \left| \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \right| \begin{matrix} H^2 \\ O \end{matrix} \Big| = C^nH^{2n+1}OH + N^2 + H^2O,$$

réaction qui est absolument analogue à la décomposition de l'azotite d'ammonium en eau et azote :

$$NH^3.HONO = \left| \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix} \right| \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} \left| \begin{matrix} H^2 \\ O \end{matrix} \right| = 2H^2O + N^2.$$

Les amines secondaires donnent avec l'acide azoteux des *nitrosamines* :

$$(C^nH^{2n+1})^2N \left| \begin{matrix} H + HO \end{matrix} \right| NO = (C^nH^{2n+1})^2N.NO + H^2O;$$

ce sont des liquides jaunâtres, à odeur particulière, peu solubles dans l'eau. L'acide chlorhydrique concentré les ramène facilement à l'état d'amines secondaires. On reconnaît à cela qu'elles ont bien la structure que nous avons indiquée; car, si le groupe nitroso était fixé par son oxygène ou son azote à un atome de carbone, on ne pourrait pas réobtenir de cette façon l'amine secondaire.

Les amines tertiaires, enfin, ne sont pas attaquées par l'acide azoteux, ou alors elles sont oxydées par lui.

L'action de l'acide azoteux fournit donc un moyen de différencier les trois classes d'amines.

Une méthode qui permet de reconnaître si une amine est primaire, secondaire ou tertiaire, consiste à déterminer le nombre de groupes alcoyles que peut encore fixer l'amine. Si, par exemple, on a une combinaison C^3H^9N, qui est identique à la propylamine, $C^3H^7NH^2$, elle donnera, lorsqu'on la chauffe avec de l'iodure de méthyle, une combinaison

$$\begin{matrix} C^3H^7 \\ (CH^3)^3 \end{matrix}\!\!>\!NI \quad \text{ou} \quad C^6H^{16}NI\,;$$

or, si

$$C^3H^9N \quad \text{est} = \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!NH,$$

on devra obtenir par le même traitement

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\!\!>\!NI \quad \text{ou} \quad C^5H^{14}NI\,;$$

si enfin

$$C^3H^9N \quad \text{est} = (CH^3)^3N,$$

on obtiendra

$$(CH^3)^4NI = C^4H^{12}NI.$$

L'analyse de l'iodure d'ammonium formé (dosage d'iode) permet donc de conclure si la combinaison C^3H^9N est une amine primaire, secondaire ou tertiaire.

Principaux termes.

73. Les termes inférieurs sont des gaz inflammables, très solubles dans l'eau; 1 litre d'eau dissout, par exemple, 1150 vol. de méthylamine à 12,5°. Les termes suivants ont un point d'ébullition peu élevé et sont

miscibles à l'eau en toutes proportions. Ces termes, ainsi que les termes inférieurs, sont doués d'une odeur particulière (d'écrevisses cuites). Les termes supérieurs sont inodores et insolubles dans l'eau. Le poids spécifique des amines est notablement inférieur à 1. Celui de la méthylamine, par exemple, n'est que de 0.699 à — 11°. Le petit tableau qui suit donne un aperçu des points d'ébullition :

ALCOYLE	AMINE primaire	AMINE secondaire	AMINE tertiaire
Méthyle.	— 6°	+ 7°	+ 3°5
Ethyle	+ 19	55	90
Propyle-n.	49	98	156
Butyle-n	76	160	215
Octyle-n	180	297	366

La *méthylamine* existe dans le *mercurialis perennis* ; on peut la préparer par l'action de l'ammoniaque sur le sulfate de diméthyle.

La di-et triméthylamine se rencontre dans la saumure de harengs.

La *triméthylamine* se prépare facilement en chauffant du chlorure d'ammonium avec de l'aldéhyde formique (le formol du commerce), dans un autoclave entre 120-160° :

$$2NH^4Cl + 9CH^2O = 2N(CH^3)^3.HCl + 3CO^2 + 3H^2O.$$

L'*hydroxyde de tétraméthylammonium* s'obtient lorsqu'on additionne son chlorure en solution dans l'alcool méthylique d'une quantité équivalente de potasse. On filtre le chlorure de potassium qui s'est précipité. On ajoute un peu d'eau à la solution et évapore à 35° dans le vide ; l'alcool se trouve ainsi éliminé. On obtient alors, par cristallisation, des hydrates de la base, qui sont très hygroscopiques et absorbent avec avidité l'acide carbonique de l'air.

La structure des bases ammoniums se déduit de la façon suivante : l'atome d'azote est le seul atome polyvalent qui soit capable de fixer les quatre groupes alcoyles monovalents et le groupe hydroxyle monovalent ; il faut le considérer, dans ces corps, comme pentavalent et la structure des bases ammoniums sera alors :

$$\begin{matrix} C^nH^{2n+1} \\ C^mH^{2m+1} \\ C^pH^{2p+1} \end{matrix} \!\!>\!\!\!-N\!<\!\!\!\begin{matrix} C^rH^{2r+1} \\ \\ OH \end{matrix} \quad ;$$

n, *m*, *p* et *r* peuvent être égaux ou différents.

Lorsqu'on soumet les bases ammoniums à la distillation sèche, elles se décomposent en donnant une amine tertiaire, de l'eau et un hydrocarbure C^nH^{2n} :

$$(C^2H^5)^4.NOH = (C^2H^5)^3N + H^2O + C^2H^4.$$

II. — Dérivés nitrés.

74. Lorsque l'on fait agir de l'azotite d'argent sur un iodure alcoolique, il se forme deux combinaisons; les deux répondent à la formule moléculaire $C^nH^{2n+1}NO^2$. Elles présentent une différence considérable dans leur point d'ébullition; ainsi, par exemple, lorsque l'on part de l'iodure d'éthyle, il se forme une combinaison $C^2H^5NO^2$, dont le point d'ébullition est de 17°, et une autre qui bout à 113-114°. Aussi peut-on facilement séparer ces isomères par distillation fractionnée.

Les composés à point d'ébullition inférieur se décomposent sous l'action des alcalis en alcool et acide azoteux; on peut donc les considérer comme éthers-sels de l'acide azoteux et leur formation se passe d'après l'équation :

$$C^nH^{2n+1}\boxed{I + Ag}ONO = C^nH^{2n+1}ONO + IAg.$$

Si l'on soumet ces éthers-sels, *azotites d'alcoyle*, à une réduction, il se forme de l'alcool et de l'ammoniaque.

Les composés à point d'ébullition supérieur, qu'on appelle *composés nitrés*, se comportent très différemment. Traités par les alcalis, ils ne donnent pas naissance à de l'azotite et à de l'alcool ; lorsqu'on les soumet à la réduction, les deux atomes d'oxygène sont remplacés par de l'hydrogène et il se forme des amines primaires :

$$C^nH^{2n+1}NO^2 \longrightarrow C^nH^{2n+1}NH^2.$$

On peut en conclure que dans les composés $C^nH^{2n+1}NO^2$ l'azote doit être fixé directement au carbone, comme dans les amines. Les atomes d'oxygène, d'autre part, ne peuvent être fixés qu'à l'azote. Car la réduction en amine se fait déjà à la température ordinaire, et l'oxygène qui est fixé au carbone ne peut être détaché de cette façon. Ni les alcools, ni les éthers, ne donnent par réduction à basse température des combinaisons exemptes d'oxygène. On arrive ainsi à la conclusion que les composés nitrés doivent avoir la constitution suivante :

$$C^nH^{2n+1} - NO^2.$$

Les combinaisons contenant un groupe NO^2 *dont l'atome d'azote est fixé directement au carbone sont appelés dérivés nitrés; le groupe* NO^2 *porte le nom de groupe nitro.*

La formation d'azotite et de composé nitré ne s'explique qu'en admettant que l'azotite prenne naissance par une véritable réaction d'ions (substitution

de métal par de l'alcoyle), tandis que la formation du dérivé nitré est précédée de celle d'un produit d'addition Ag. $\begin{matrix} O.N=O \\ I \quad C^2H^5 \end{matrix}$, qui par perte de AgI se transforme en dérivé nitré.

En effet, l'azotate de potassium dilué, par conséquent fortement ionisé, ne donne avec le sulfate de diméthyle que de l'éther méthylique, par contre en solution concentrée, dans laquelle l'ionisation se trouve diminuée, jusqu'à 25 °/₀ de nitrométhane.

Le composé $CH^3.NO^2$ s'appelle *nitrométhane ;* $C^2H^5.NO^2$ *nitroéthane* et ainsi de suite. Les noms de ces composés sont donc formés en plaçant le mot « nitro » devant le nom des hydrocarbures saturés. Les membres de cette série homologue portent la désignation générale de *nitroparaffines ;* ce sont des liquides incolores, à odeur éthérée. Même les termes inférieurs sont peu solubles dans l'eau. Ils distillent sans se décomposer.

75. Les combinaisons nitrées possèdent plusieurs propriétés très caractéristiques. Ainsi, par exemple, un atome d'hydrogène est remplaçable par un métal alcalin, surtout par le sodium. Ces combinaisons sodées s'obtiennent le mieux en mélangeant la solution alcoolique de la combinaison nitrée avec une solution alcoolique d'éthylate ou de méthylate de sodium. Il se fait ainsi un précipité blanc, finement cristallisé, dont la composition est, par exemple pour le nitroéthane, $C^2H^4NaNO^2$. Ces combinaisons sodées étant difficilement solubles dans l'alcool absolu, on peut utiliser avantageusement cette propriété pour séparer les nitroparaffines des autres substances.

Or, cette substitution d'hydrogène par le sodium n'existe que tant que l'atome de carbone, qui porte le groupe nitro, fixe au moins encore un atome d'hydrogène. Comme le nitroéthane, le nitropropane secondaire, $CH^3.CH<\begin{matrix} CH^3 \\ NO^2 \end{matrix}$, donne une combinaison métallique ; par contre, le nitrobutane tertiaire, $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C.NO^2$, n'en donne *pas*.

Voir au § **280** ce qui concerne la structure de ces combinaisons métalliques.

Lorsqu'on traite la solution alcaline d'une combinaison nitrée par le brome, celui-ci se substitue à un ou plusieurs atomes d'hydrogène, à condition que ces derniers soient fixés au même atome C que le groupe nitro. Ceci peut être démontré de la même façon que la substitution par des métaux : il est possible d'introduire encore un atome de brome dans $CH^3.CHBrNO^2$, mais plus dans $CH^3.C\frac{Br}{NO^2}CH^3$.

76. L'action de l'acide azoteux sur les dérivés nitrés est très caractéristique ; elle constitue un moyen pour différencier les dérivés nitrés primaires, secondaires et tertiaires. Le traitement par l'acide azoteux se fait, à cet effet, toujours de la façon suivante : on ajoute à la solution alcaline du dérivé nitré de l'azotite de sodium et ensuite de l'acide sulfurique étendu. Un *dérivé nitré primaire* ainsi traité donne naissance à de l'*acide alcoylnitrolique :*

$$CH^3.C\begin{matrix}\boxed{H^2+O}\,NOH \\ NO^2\end{matrix} = CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N.OH \\ \diagdown N.O^2\end{matrix} + H^2O.$$

La constitution de ces combinaisons se déduit du fait qu'on peut aussi les obtenir par l'action de l'hydroxylamine, H^2NOH sur un dérivé nitré dibromé :

$$CH^3.C\begin{matrix}\boxed{Br^2+H^2}\,NOH \\ NO^2\end{matrix} = CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N.OH \\ \diagdown NO^2\end{matrix} + 2HBr.$$

Les acides alcoylnitroliques donnent avec les alcalis des dissolutions rouge sang avec formation de combinaisons métalliques. Cette réaction est caractéristique. Ce sont des corps parfaitement cristallisables, mais instables. Les *dérivés nitrés secondaires* donnent, lorsqu'on les soumet au même traitement, les *pseudonitrols.*

On suppose que ces corps contiennent le groupement atomique $= C<^{NO}_{NO^2}$:

$$\begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}\boxed{H+HO} \\ NO^2\end{matrix}\!\!\diagdown NO = \begin{matrix}CH^3 \\ CH^3\end{matrix}\!\!>C<\begin{matrix}NO \\ NO^2\end{matrix} + H^2O.$$

Les pseudonitrols sont des corps solides, incolores ; mais lorsqu'ils passent à l'état liquide, soit par fusion soit par dissolution, ils prennent une coloration bleue intense, caractéristique pour ces composés.

Les *dérivés nitrés tertiaires* ne subissent aucun changement sous l'action de l'acide azoteux.

Quant aux autres propriétés des dérivés nitrés, nous nous contenterons de dire que, traités par l'acide chlorhydrique à chaud, ils subissent une décomposition telle qu'il se forme de l'hydroxylamine et de l'acide saturé à même nombre d'atomes de carbone :

$$\underset{\text{nitroéthane}}{CH^3.CH^2.NO^2} + H^2O = \underset{\text{acide acétique}}{CH^3.COOH} + H^2NOH$$

Cette réaction peut s'expliquer de cette manière, que le dérivé nitré commence par se transformer en acide hydroxamique :

$$R.CH^2.NO^2 \longrightarrow \underset{\text{acide hydroxamique}}{R.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown OH\end{matrix}},$$

qui, à son tour, se décompose, en présence d'eau, en acide et hydroxylamine :

$$R.C\begin{cases}NOH\\OH\end{cases} + H^2O = R.C\begin{cases}O\\OH\end{cases} + H^2NOH.$$

acide hydroxamique acide hydroxylamine.

I. — RADICAUX ALCOOLIQUES COMBINÉS AU PHOSPHORE, A L'ARSENIC, A L'ANTIMOINE ET AU BISMUTH.

77. L'ammoniaque se combine facilement avec les acides en donnant des sels. L'hydrogène phosphoré possède cette même propriété ; mais les sels phosphoniums, PH^4X, sont déjà décomposés par l'eau en acide et hydrogène phosphoré.

Dans l'hydrogène arsénié et antimonié, le caractère basique a complètement disparu.

L'ammoniaque est difficile à oxyder et est tout à fait stable vis-à-vis de l'oxygène de l'air, à la température ordinaire. L'hydrogène phosphoré, arsénié et antimonié sont facilement oxydables.

Toutes ces propriétés se retrouvent dans les dérivés alcooliques.

Phosphines.

78. Les amines forment des bases plus fortes que l'ammoniaque, de même les *phosphines* des bases plus fortes que PH^3 ; leur basicité augmente avec le nombre des atomes d'hydrogène substitués par des radicaux alcooliques. Les sels des monoalcoylphosphines, par exemple, sont encore décomposables par l'eau, ceux des di- et trialcoylphosphines ne le sont plus. Les bases phosphoniums quaternaires PR^4OH sont aussi fortement basiques que les bases ammoniums. Lorsqu'on chauffe une base phosphonium, elle ne se scinde pas comme une base ammonium en alcool (ou $C^nH^{2n} + H^2O$) et en une base trialcoolique, mais en un hydrocarbure C^nH^{2n+2} et un composé oxygéné :

$$(C^2H^5)^4P.OH = C^2H^6 + (C^2H^5)^3PO.$$

Ce dernier porte le nom *d'oyde de triéthylphosphine*. Dans ce cas, la grande tendance du phosphore à se combiner avec l'oxygène se manifeste nettement. On s'en aperçoit aussi à la facilité avec laquelle les phosphines

s'oxydent. L'oxydation a lieu déjà rien que sous l'influence de l'oxygène de l'air. Traité par l'acide azotique, PH^3 donne de l'acide phosphorique, $OP.(OH)^3$; d'une manière analogue, les phosphines fixent un atome d'oxygène et de plus, autant d'atomes qu'il y avait d'atomes d'hydrogène fixés directement au phosphore, ces atomes d'hydrogène passant à l'état de groupes OH :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ H^2 \end{matrix} P \text{ donne } \begin{matrix} CH^3 \\ (HO)^2 \end{matrix} PO \qquad \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ H \end{matrix} P \text{ donne } \begin{matrix} (CH^3)^2 \\ (HO) \end{matrix} PO$$

acide monoalcoyl-phosphinique. — acide dialcoylphosphinique.

et $(CH^3)^3P$ donne $(CH^3)^3PO$

oxyde de trialcoyl-phosphine.

La constitution de ces combinaisons se déduit, entre autres, de ce que les *acides monoalcoylphosphiniques* sont bibasiques, les *acides dialcoylphosphiniques* monobasiques, tandis que les *oxydes de trialcoylphosphine* ne présentent pas de propriétés acides.

Les phosphines sont des liquides incolores, caractéristiques par leur odeur pénétrante et étourdissante; lorsque la trialcoylphosphine est très étendue, son odeur rappelle celle de la jacinthe.

Modes de formation. L'action des alcoylhalogènes sur PH^3 ne fournit que des phosphines tertiaires et des dérivés phosphoniums. Les phosphoniums primaires et secondaires prennent naissance, lorsqu'on chauffe de l'iodure de phosphonium, PH^4I, avec un iodure alcoolique et de l'oxyde de zinc.

Arsines.

79. Les arsines primaires et secondaires, $H^2AsC^nH^{2n+1}$ et $HAs(C^nH^{2n+1})^2$, s'obtiennent par réduction de l'acide mono- et diméthylarsénique,

$$CH^3HAs.OH \quad \text{et} \quad (CH^3)^2AsO.OH,$$

au moyen de l'amalgame de zinc et de l'acide chlorhyrique. Les deux arsines s'oxydent immédiatement à l'air. Les arsines tertiaires ne sont pas transformables en bases sous l'action de l'eau. Elles prennent naissance lorsqu'on traite les zinc-alcoyles par $AsCl^3$, ou encore au moyen de l'arséniure de sodium et des iodures alcooliques :

$$AsNa^3 + 3C^2H^5I = As(C^2H^5)^3 + 3NaI.$$

Les *bases arsoniums* quaternaires prennent naissance par addition des alcoylhalogènes aux arsines tertiaires et par l'action de l'hydroxyde d'argent sur les sels halogénés obtenus ; elles ont des propriétés fortement basiques.

Les dérivés alcoylés de l'arsenic les mieux étudiés sont les *composés caco-*

dylés; ils ont été découverts par Bunsen, qui les nomma ainsi par suite de leur odeur repoussante. Ce sont des poisons violents. Par cacodyle, on entend le groupement atomique monovalent $\begin{matrix}CH^3\\CH^2\end{matrix}>As—$. L'*oxyde de cacodyle*, $[(CH^3)^2As]^2O$, prend naissance par distillation du trioxyde d'arsenic en présence d'un acétate alcalin. On peut préparer tous les autres composés cacodylés en partant de l'oxyde de cacodyle; le chlorure de cacodyle, par exemple, se forme en chauffant l'oxyde avec de l'acide chlorhydrique.

II. — RADICAUX ALCOOLIQUES COMBINÉS AUX ÉLÉMENTS DU GROUPE DU CARBONE.

80. Les éléments qui se trouvent dans une même colonne du système périodique se divisent en deux groupes. Les éléments appartenant à l'un de ces groupes présentent un caractère plus électropositif, basique, les autres plus électronégatif, acide. Les premiers sont, pour le groupe du titane : le titane, le zirconium et le thorium; les seconds : le carbone, le silicium, le germanium, l'étain et le plomb; dans ce dernier élément, cependant, les propriétés électronégatives sont très atténuées. On a trouvé qu'en général seuls *les éléments appartenant au sous-groupes électronégatifs sont capables de donner des combinaisons alcooylées.* Ainsi, Mendelejeff a pu prédire, en 1870, à propos du germanium, qui était alors encore inconnu, qu'il serait possible d'obtenir des combinaisons alcoylées de ce corps, et ceci, d'après la position qu'occuperait cet élément dans le système périodique; Winkler a confirmé plus tard cette prédiction en découvrant cet élément (voir *Chimie Inorganique*, 217). Par contre, on n'a pu obtenir des combinaisons analogues pour le titane, qui appartient au groupe électropositif et ressemble au silicium sous bien des rapports.

Les éléments silicium, germanium, étain et plomb sont tétravalents comme le carbone. C'est surtout à propos du silicium que beaucoup d'essais ont été faits, en vue d'obtenir pour cet élément des chaînes atomiques du même genre que les chaînes de carbone. Ces essais ont échoué; ceci est dû d'abord au fait que la combinaison entre atomes de Si (Si-Si) est endothermique, contrairement à la combinaison exothermique C-C; de plus, les composés organiques du silicium sont très sensibles à l'action de l'eau et de l'oxygène; troisièmement, ils subissent très facilement la polymérisation en donnant naissance à une poudre amorphe.

Les composés organiques à grand nombre d'atomes de carbone, dans lesquels un seul atome est remplacé par du silicium, présentent des propriétés peu différentes de celles des véritables composés de carbone correspondants.

On connaît aussi le *tétraéthyle-silicium*, $Si(C^2H^5)^4$, et le *tétraéthyle-carbone*, $C(C^2H^5)^4$; les deux sont des liquides, il ne sont attaqués, à la tempéra-

ture ordinaire, ni par l'acide azotique fumant, ni par l'acide sulfurique fumant. Sous l'action du chlore, les deux donnent des produits de substitution. Le composé $(C^2H^5)^3SiH$, le silicoheptane, a une odeur qui, comme celle du triéthylméthane $(C^2H^5)^3CH$, rappelle celle du pétrole.

III. — RADICAUX ALCOOLIQUES COMBINÉS A DES MÉTAUX.

81. Lorsqu'on chauffe de l'iodure d'éthyle avec du zinc, il se forme d'abord un composé cristallin blanc, C^2H^5ZnI; en soumettant ce dernier à une plus forte chaleur, il se forme ZnI^2 et $Zn(C^2H^5)^2$:

$$2\,C^2H^5ZnI = Zn(C^2H^5)^2 + ZnI^2.$$

Le zinc-alcoyle peut être distillé; ceci doit se faire dans un appareil dans lequel on a chassé l'air (par exemple par l'hydrogène); car les zinc-alcoyles s'enflamment spontanément à l'air.

Les zinc-alcoyles sont des liquides incolores, plus lourds que l'eau. Le *zinc-méthyle* bout à 46°, le *zinc-éthyle* à 118°, le *zinc-propyle* à 146°.

En traitant les zinc-alcoyles par les iodures alcooliques, il se forme des *hydrocarbures :*

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right\rangle \boxed{Zn + \begin{matrix}I\\I\end{matrix}} \cdot \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} = ZnI^2 + 2\,CH^3.CH^3.$$

L'action des halogènes sur les zinc-alcoyles est très vive; il se forme des alcoyl-halogènes.

Les composés alcoylés du sodium CH^3Na, etc., prennent naissance par l'action du sodium sur le mercure-alcoyle. Ce sont des poudres incolores, amorphes, qui sont insolubles dans les dissolvants indifférents. Ils s'enflamment spontanément à l'air.

Grignard et Barbier ont découvert des composés du magnésium fort curieux. Lorsqu'on met de la limaille de magnésium en contact avec une solution éthérée et absolument anhydre d'un iodure alcoolique (une molécule de ce dernier pour un atome de métal), la réaction est accompagnée d'un tel échauffement, que l'éther est porté à l'ébullition. En employant une quantité suffisante d'éther, le métal passe entièrement en solution; il se forme le composé C^nH^{2n+1}—Mg—I. Ce composé contient une molécule d'éther combiné; car, après distillation du dissolvant, le radical contient pour une molécule de composé métallique, encore une molécule d'éther

On peut, cependant, aussi obtenir les combinaisons R. Mg. X (X = halogène) exemptes d'éther; il suffit de mélanger l'alcoylhalogène avec un autre solvant (tel que le benzène, l'éther de pétrole, etc.), d'ajouter de la limaille de magnésium et d'amorcer la réaction par des traces d'une amine tertiaire ou d'éther; ces substances jouent donc le rôle de catalyseurs. Nous verrons plus loin que ces composés du Mg, qui ne s'enflamment pas à l'air, peuvent être employés avantageusement pour la synthèse des alcools secondaires et tertiaires, ainsi qu'à d'autres usages synthétiques. (Voir §§ **85** et **110**.)

Au contact de l'eau, les dérivés halogénés du magnésium-alcoyle se décomposent suivant l'équation :

$$C^nH^{2n+1}MgCl + H^2O = C^nH^{2n+2} + Mg(OH)Cl.$$

Il se forme des hydrocarbures saturés.

Alors que ces composés alcoylmétalliques réagissent très facilement avec l'eau et sont oxydés en présence d'oxygène, les composés alcoylés de mercure, plomb, étain et d'autres métaux résistent à l'action de l'eau et de l'oxygène (air).

Nitriles et isonitriles.

82. En distillant de l'éthylsulfate de potassium avec du cyanure de potassium, on obtient un liquide à odeur fort désagréable. En le soumettant à la distillation, il se sépare en deux fractions qui représentent, toutes deux, une combinaison de formule C^3H^5N. L'une d'elles, l'*éthylcarbylamine*, bout à 78° et possède l'odeur repoussante du liquide primitif; l'autre, le *cyanure d'éthyle*, bout à 97° et, une fois purifié, n'a pas d'odeur désagréable et de longtemps pas si intense.

La façon dont se comportent ces isomères vis-à-vis des acides minéraux est très différente. Ils attaquent l'éthylcarbylamine déjà à température ordinaire ; l'odeur désagréable disparaît et la substance, qui s'était tout d'abord séparée en couche huileuse à la surface de l'acide, s'y dissout complètement. Par distillation de cette solution, on peut obtenir l'*acide formique*, CH^2O^2, et si l'on ajoute de la potasse au résidu de la distillation et que l'on redistille, il passe de l'*éthylamine ;* il en résulte que l'azote de ce composé C^3H^5N est directement lié au groupe éthyle :

$$C^3H^5N + 2H^2O = \underset{\text{acide formique}}{CH^2O^2} + C^2H^5NH^2.$$

Le cyanure d'éthyle est aussi attaquable par les acides minéraux, lentement à la température ordinaire, plus vite à l'ébullition. Mais, si, une fois la réaction terminée (on l'effectue dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant), on soumet à la distillation, il passe de l'*acide propionique*, $C^3H^6O^2$, c'est-à-dire un acide qui contient autant d'atomes de carbone que le composé initial C^3H^5N. Si on alcalinise encore ici le résidu de la distillation dans le ballon et redistille, le distillatum contient de nouveau une base volatile : l'*ammoniaque*. Il n'est donc *pas* possible que dans le cyanure d'éthyle l'azote ait été fixé directement au radical alcoolique :

$$C^3H^5N + 2H^2O = \underset{\text{acide propionique}}{C^3H^6O^2} + NH^3.$$

Nous arrivons ainsi à la conclusion que, dans le composé à point d'ébullition inférieur, il y a de l'azote directement lié à l'éthyle et que les atomes de carbone ne peuvent être tous les trois directement liés ensemble; car un atome de carbone peut très facilement être détaché sous forme d'acide formique. Par contre, dans le composé à point d'ébullition plus élevé, il doit exister une chaîne à trois atomes de carbone (vu qu'elle existe aussi dans l'acide propionique), et l'azote n'est pas fixé directement à l'éthyle. Si l'on veut représenter ces faits par des formules de constitution, on verra que les formules suivantes s'y prêtent fort bien :

$$\text{I)}\quad C^2H^5-NC \quad \text{et} \quad \text{II)}\quad C^2H^5-CN,$$

elles doivent contenir un groupe CN d'après le mode de formation.

Aux composés possédant la constitution I on a donné le nom de *carbylamines* ou *isonitriles*, ceux qui répondent à la formule II portent le nom de *cyanures* ou *nitriles*.

Les premiers sont nommés d'après le radical alcoolique qu'ils contiennent, *méthylcarbylamine*, *éthylcarbylamine*, etc., les autres sont désignés par le nom de *cyanure de méthyle*, etc., ou comme nitrile de l'acide auquel ils peuvent donner naissance; ainsi, $CH^3.CN$ s'appellera *acétonitrile*, $C^2H^5.CN$ *propionitrile*, etc.

Il nous faut encore faire une remarque spéciale quant à la constitution des groupes —NC et —CN. On les considère comme $\overset{V}{N}\equiv C$ et $-C\equiv\overset{III}{N}$; on admet donc que, dans l'un des cas, la liaison de C et N est quadruple, dans l'autre triple. Nous expliquerons plus loin (**125-128**) pour quelle raison on préfère cette hypothèse à une structure telle que celle-ci :

$$-\underset{\wedge}{C}-N=,$$

dans laquelle on trouve des liaisons libres.

Quelques chimistes cependant admettent, dans les carbylamines, l'existence d'un atome de carbone divalent, par conséquent du groupe :

$$-\overset{III}{N}=\overset{II}{C}.$$

Nef a démontré l'exactitude de la formule R.N = C pour les carbylamines par le fait que la fixation d'halogène, d'acide halogéné, de soufre, etc., ne s'effectuait toujours que sur l'atome de carbone, ce qui donne naissance à des composés $R.NCX^2$, R.NCHX (X = halogène), R.NCS, etc.

Carbylamines (Isonitriles).

83. Ces combinaisons ont été découvertes par A. Gautier, qui les obtint comme produit principal en faisant agir un iodure alcoolique sur le cyanure d'*argent*. Mais il existe encore un autre mode de préparation de ces composés, dans lequel il n'y a pas formation simultanée de nitriles; c'est l'action de la potasse et du chloroforme sur les amines primaires; par exemple :

$$C^2H^5N\boxed{H^2}+C\boxed{HCl^3}+3KOH=3KCl+3H^2O+C^2H^5.NC.$$

L'odeur extrêmement désagréable des carbylamines fait de ce mode de formation *une réaction très sensible des amines primaires;* car, d'après la réaction ci-dessus, les amines secondaires et tertiaires ne peuvent pas donner de carbylamines et, par conséquent, non plus leur odeur désagréable. Cette réaction exige, en effet, l'existence d'encore *deux* atomes d'hydrogène liés à l'azote de l'amine.

Les carbylamines sont des liquides incolores; elles sont très stables vis-à-vis des alcalis. Les acides les décomposent, en donnant des amines primaires et de l'acide formique. Traitées en solution éthérée par l'acide chlorhydrique sec, elles donnent des produits d'addition instables, par exemple : $2CH^3NC.3HCl$.

Nitriles.

84. Ils prennent naissance comme produit principal, lorsqu'on fait agir du cyanure de *potassium* sur un iodure alcoolique ou lorsqu'on soumet ce sel à la distillation sèche en présence d'alcoylsulfate de potassium. Au

lieu de cyanure de potassium, on emploie avantageusement du ferrocyanure, $Fe(CN)^6K^4$, anhydre.

Nous discuterons plus loin (**105**) un autre mode de préparation. On peut encore obtenir les nitriles par l'action d'une solution alcaline de brome (qu'on appelle *eau de brome*) sur les amines primaires. Cette réaction se passe d'après l'équation suivante :

$$C^7H^{15}CH^2NH^2 + 2Br^2 + 2NaOH = C^7H^{15}CH^2.NBr^2 + 2NaBr + 2H^2O,$$

$$C^7H^{15}C\boxed{H^2}\boxed{N}\boxed{Br^2} + 2NaOH = C^7H^{15}CN + 2NaBr + 2H^2O.$$

La réaction ne marche vraiment bien qu'avec les termes supérieurs des amines primaires.

Les nitriles sont des liquides dont le poids spécifique est environ 0,8; elles ont une odeur particulière; les termes inférieurs sont solubles dans l'eau; chauffés avec les acides ou avec les alcalis, ils se transforment en acides gras à même nombre d'atomes de carbone et en ammoniaque, opération que l'on désigne par *saponification*. Ils ont la propriété de s'additionner à un grand nombre de substances; la liaison multiple entre le carbone et l'azote passe ainsi à l'état de liaison simple. Un exemple d'une addition de ce genre est celle de l'hydrogène :

$$C^2H^5.CN + 4H = C^2H^5.CH^2.NH.$$

Il se forme ainsi une amine primaire ayant le même nombre d'atomes de carbone.

Pour effectuer cette réduction, qui donne surtout de bons résultats avec les termes supérieurs, on introduit du sodium dans un mélange bouillant de nitrile et d'alcool absolu.

Voir au § **104** un certain nombre d'autres produits d'addition des nitriles.

Acides $C^nH^{2n}O^2$.

85. On obtient, en faisant agir du sodium sur du zinc-alcoyle, une dissolution de sodium-alcoyle dans du zinc-alcoyle. Si on y fait passer un courant d'acide carbonique sec, il se forme le sel de sodium d'un acide qui contient un atome de carbone en plus que l'alcoyle. Le sodium-méthyle donne, par exemple, de l'acétate de sodium, $C^2H^3O^2Na$. On peut se rendre compte, de la manière suivante, de la marche de cette réaction : L'atome de sodium se détache du groupe alcoyle et agit sur CO^2 en se fixant sur un

atome d'oxygène (car il possède une grande tendance à se combiner à l'oxygène); $C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ se transforme ainsi en $-C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown ONa\end{smallmatrix}$.

Il y a une liaison libre au carbone de ce groupe et de même l'alcoyle possède une liaison libre, par suite de la perte de l'atome de sodium; aussi peut-on supposer que ces deux groupes se combinent pour donner :

$$C^nH^{2n+1}C-\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown ONa\end{smallmatrix}.$$

La formation des acides au moyen des dérivés alcoyl-halogénés du magnésium de Barbier-Grignard (voir § **81**) est analogue; on peut la représenter par les équations suivantes :

$$CH^3MgBr + CO^2 = CO\begin{smallmatrix}\diagup OMgBr\\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix}.$$

produit d'addition.

Ce produit d'addition est décomposé par l'eau de la façon suivante :

$$CO\begin{smallmatrix}\diagup OMgBr\\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix} + H^2O = CO\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CH^3\end{smallmatrix} + MgBrOH.$$

D'après cette explication de la marche de la réaction, les acides $C^nH^{2n}O^2$ doivent contenir un groupe $-C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, qui est lié à l'alcoyle. Cette hypothèse se trouve corroborée par différents autres modes de formation.

En première ligne, il faut citer ici la synthèse de ces acides, qui consiste à traiter un iodure d'alcoyle par le cyanure de potassium et à saponifier le nitrile formé.

Cette saponification doit être attribuée à une addition d'eau, qui ne peut s'effectuer qu'au groupement $-C\equiv N$, en supprimant les liaisons entre le carbone et l'azote. Car, si elle se produisait à n'importe quel autre endroit d'un nitrile $CH^3.CH^2.CH^2.....CN$, la chaîne de carbone serait rompue; par conséquent, le nitrile ne pourrait pas donner d'acide ayant un même nombre d'atomes de carbone. La saponification produit de l'acide et de l'ammoniaque; on peut se la représenter de la façon suivante :

Les molécules d'eau se scindent en H et OH. L'hydroxyle se fixe au carbone, l'hydrogène à l'azote. Lorsque ceci se sera reproduit trois fois, l'azote se trouvera transformé en ammoniaque et les trois liaisons entre le

carbone et l'azote, qui existaient dans le nitrile, se trouveront être supprimées :

$$CH^3C\begin{cases}OHH\\OHH\\OHH\end{cases}N.$$

Or, l'acide formé n'a pas la formule $CH^3.CO^3H^3$, mais $CH^3.COOH$; c'est-à-dire qu'elle contient une molécule d'eau en moins. Cependant, si $CH^3.CO^3H^3$ perd une molécule d'eau, on obtient $CH^3C\begin{matrix}O\\\\OH\end{matrix}\boxed{\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}} = CH^3.\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$, autrement dit, un corps contenant le *groupement carboxyle*.

Cette explication est basée sur l'hypothèse de l'existence d'un composé intermédiaire possédant trois hydroxyles. Des composés de ce genre ne sont pas connus. Néanmoins, cette hypothèse n'est pas tout à fait dénuée de fondement; car on connaît des composés contenant trois groupements oxyalcoylés, les *ortho-éthers*, par exemple :

$$CH^3.C\begin{cases}OC^2H^5\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{cases}$$

(voir § **152**.)

Nous avons déjà dit, aux §§ **49** et **50**, que par oxydation des alcools primaires, il se forme des acides $C^nH^{2n}O^2$ ayant le même nombre d'atomes de carbone.

Les termes supérieurs des alcools primaires peuvent aussi être transformés en acides, lorsqu'on les chauffe avec de la chaux sodée; il y a mise en liberté d'hydrogène :

$$\underset{\text{alcool stéarylique.}}{C^{17}H^{35}.CH^2OH} + NaOH = \underset{\text{stéarate de sodium.}}{C^{17}H^{35}.COONa} + 2H^2.$$

L'existence d'un groupe hydroxyle dans le carboxyle se manifeste dans la façon dont réagissent les chlorures de phosphore; OH est remplacé par Cl, comme dans le cas des alcools.

Dans les acides de cette série, un atome d'hydrogène peut être substitué par du métal. Étant donné que l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle, en tant qu'il est sous l'influence de l'oxygène, occupe une position particulière, on peut *a priori* supposer que c'est cet atome d'hydrogène qui est substituable. On peut le démontrer facilement. En traitant, par exemple, l'acétate d'argent $C^2H^3AgO^2$ par l'iodure d'éthyle, il se forme de l'éther

éthylacétique. Si l'atome d'argent s'était placé dans le groupe méthyle, c'est de l'acide butyrique qui aurait pris naissance.

86. Les termes *inférieurs* de cette série d'acides sont liquides à la température ordinaire; ils peuvent être distillés sans décomposition et possèdent à l'état de pureté une odeur acide très intense et extrêmement piquante; ils sont miscibles à l'eau en toutes proportions. Les termes *moyens* (de C^4 à C^9) présentent une odeur désagréable de rance; ils sont huileux et ne sont pas miscibles à l'eau en toutes proportions. Les termes *supérieurs*, à partir de C^{10}, sont solides à la température ordinaire; ils sont inodores, ressemblent à la paraffine, sont insolubles dans l'eau et ne distillent pas sans décomposition à la pression ordinaire. Tous ces acides sont très solubles dans l'alcool et l'éther. A part le premier terme (acide formique), ils sont très stables vis-à-vis des oxydants.

Les acides de cette série sont généralement désignés sous le nom d' « *acides gras* », leurs termes supérieurs pouvant être extraits des graisses. Beaucoup d'acides gras existent dans la nature à l'état libre ou comme éthers. Ils ont une grande importance, tant au point de vue théorique qu'au point de vue industriel.

Dans le tableau suivant, nous donnons les noms, formules et quelques constantes physiques des acides $C^nH^{2n}O^2$ à chaîne de carbone normale :

NOM	FORMULE	POINT de fusion	POINT d'ébullition	POIDS spécifique
Acide formique	CH^2O^2	+ 8.3°	101°	1.231 (10°)
— acétique.	$C^2H^4O^2$	+ 16.671	118	1.0515 (15°)
— propionique.	$C^3H^6O^2$	— 22	141	0.9985 (14°)
— butyrique.	$C^4H^8O^2$	— 7.9	162	0.9599 (19°1)
— valérianique.	$C^5H^{10}O^2$	— 58.5	186	0.956 (0°)
— caproïque.	$C^6H^{12}O^2$	1.5	205	0.945 (0°)
— heptylique.	$C^7H^{14}O^2$	— 10.5	223	0.9186 (17°2)
— caprylique	$C^8H^{16}O^2$	+ 16.5	237.5	0.9100 (20°)
— nonylique.	$C^9H^{18}O^2$	+ 12.5	254	0.911 (P. F.)
— caprinique	$C^{10}H^{20}O^2$	+ 31.4	269	0.930 (37°)
— palmitique	$C^{16}H^{32}O^2$	62.618		
— margarique	$C^{17}H^{34}O^2$	60		
— stéarique	$C^{18}H^{36}O^2$	69.32		

Tandis que les points d'ébullition s'élèvent progressivement avec le nombre des atomes de carbone dans la molécule, les points de fusion des acides à nombres pairs d'atomes de carbone sont situés plus haut que ceux de leurs voisins à nombres impairs.

Ceci apparaît très nettement dans la représentation graphique (fig. **28**). Ce même phénomène se rencontre encore dans quelques autres séries homologues.

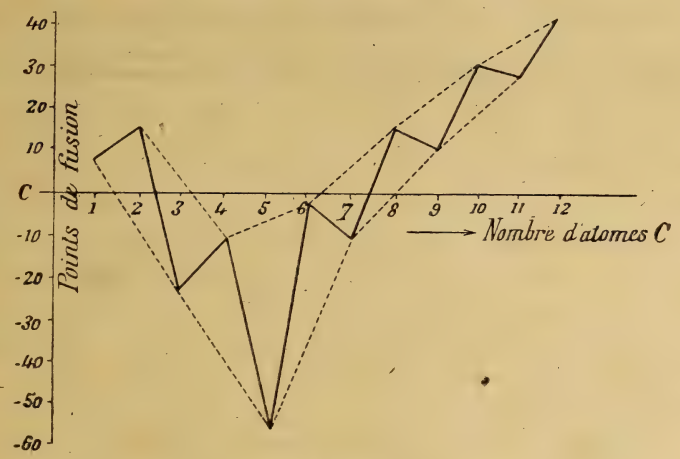


Fig. 28.
Courbe des points de fusion des acides gras.

Très souvent il s'agit de considérer le groupement atomique qui reste, quand on enlève par la pensée le groupement hydroxyle dans un acide gras. Ce radical, qui n'est pas connu à l'état libre, est nommé d'après l'acide, dont on fait suivre le nom par la terminaison « yle » ; ainsi :

H.CO *formyle* (de acidum formicicum),
$H^3C.CO$ *acétyle* (de acidum aceticum),
$C^2H^5.CO$ *propionyle*,
$C^3H^7.CO$ *butyryle*, $C^4H^9.CO$ *valéryle*, etc.

Acide formique, H.COOH.

87. L'acide formique a reçu son nom grâce à sa présence dans le corps des fourmis. Il est fabriqué industriellement en soumettant à une pression d'environ 6 atmosphères de l'oxyde de carbone sur de la chaux sodée à 210° (**85**); ceci constitue donc une synthèse de cet acide à partir de ses éléments, étant donné que l'oxyde de carbone et la chaux sodée peuvent être obtenus, tous deux, synthétiquement. Par l'action de l'hydrogène, sous une pression de 60 atmosphères, sur une solution aqueuse de bicarbonate de potassium, chauffée à 70°, on obtient aussi un bon rendement de

formiate, en employant du noir de palladium comme catalyseur. Moissan a obtenu le formiate de potassium par l'action de l'anhydride carbonique sur l'hydrure de potassium, ce qui constitue une synthèse directe :

$$KH + CO^2 = HCOOK.$$

Pour une préparation de laboratoire voir § **156**. L'oxydation de l'alcool méthylique conduit aussi à cet acide. Les éthers sels de l'acide formique sont obtenus par l'action du gaz CO sous pression sur les alcools, en employant des alcoolates comme catalyseurs. L'acide formique pur est un liquide incolore, à odeur piquante. Les sels de l'acide formique ou *formiates* sont tous solubles dans l'eau, quelques-uns, cependant, difficilement.

L'acide formique se distingue de ses homologues supérieurs par la facilité avec laquelle il s'oxyde en donnant de l'acide carbonique et de l'eau, et aussi par sa décomposition avec perte d'eau. Grâce à cette première propriété, il peut agir comme réducteur. Si l'on ajoute, par exemple, de l'oxyde de mercure à une solution d'acide formique dans l'eau, il se forme une solution de formiate mercurique; si, après l'avoir filtrée, on la chauffe, il se fait alors un dégagement de CO^2 et un dépôt de formiate mercureux et même de mercure métallique si l'on continue à chauffer :

$$Hg\begin{array}{c}\boxed{OOCH + H}\,COO\\ OOCH\quad H\quad COO\end{array}Hg = 2\,HgOOCH + CO^2 + HCO^2H$$

mercurique. mercureux.

$$Hg\,\boxed{OOCH + H}\,COOHg = 2\,Hg + CO^2 + H.COOH.$$

mercureux.

Dans cette réaction, il y a donc mise en liberté d'une moitié de l'acide formique primitivement contenu dans le sel, l'autre moitié est oxydée. Une réaction tout à fait analogue a lieu, lorsqu'on chauffe une solution de formiate d'argent; il se fait un dépôt d'argent métallique et il y a aussi une moitié de l'acide qui est mise en liberté.

L'acide formique, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, est scindé en eau et oxyde de carbone :

$$H\,\boxed{CO}\,OH = H^2O + CO.$$

En mettant du rhodium ou de l'iridium métallique finement pulvérisé dans la solution aqueuse, l'acide se décompose en hydrogène et acide carbonique.

La facilité avec laquelle cet acide s'oxyde ne se retrouve pas dans ses homologues. L'acide formique, comme premier terme de cette série

d'acides, s'écarte donc de ses homologues par quelques propriétés. Ce phénomène se retrouve encore souvent dans d'autres séries homologues.

Acide acétique, $C^2H^4O^2$.

88. Ce composé était déjà connu dans l'antiquité sous forme de vinaigre de vin brut; industriellement, on le prépare de deux manières :

a) Par oxydation de liqueurs alcooliques étendues, telles que le vin, la bière, etc. Le liquide obtenu porte le nom de *vinaigre*. L'alcool fixe l'oxygène de l'air sous l'influence de microorganismes (*Bacterium aceti*); aussi le procédé doit-il être réglé de telle façon, que les microorganismes se trouvent dans des conditions de développement aussi favorables que possible. Il faut, entre autres, que la température soit maintenue à environ 35°.

Dans le *procédé d'acétification rapide*, on fait tomber le liquide alcoolique goutte à goutte sur des copeaux de hêtre roulés en forme de spirale, disposés librement dans un tonneau vertical (fig. 29). Dans la paroi du tonneau (ou de la cuve), au-dessus du faux-fond (*a*) faisant fonction de crible sont percés des trous à travers lesquels passe un courant d'air ascendant, qui chemine donc dans le sens inverse de l'alcool. Les copeaux de hêtre ont pour but de former une grande surface de liquide pour l'action oxydante de l'air et constituent en même temps un milieu favorable au développement des bactéries. Le vinaigre s'écoule par le tube coudé *E*.

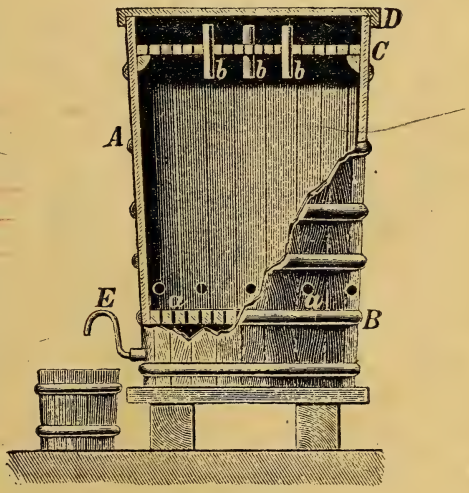


Fig. 29.
Appareil servant à l'acétification rapide.

b) Au moyen du vinaigre de bois, obtenu par distillation sèche du *bois;* nous en avons déjà parlé au § **46**. En ajoutant de la chaux éteinte au distillatum, il se forme de l'acétate de chaux; si on distille celui-ci avec une quantité équivalente d'acide chlorhydrique concentré, on obtient l'acide acétique. Ce dernier étant très stable vis-à-vis des oxydants, on peut le purifier par distillation sur du bichromate ou du permanganate de potassium.

L'*acide acétique anhydre* se prend en masse cristalline à 16.671° à

760 mm. de pression ; à première vue, on croit avoir affaire à de la glace ; de là le nom d'*acide acétique glaciale* (ou *cristallisable*). Point d'ébullition 118° ; poids spécifique à la température de fusion $d_4^{16.67} = 1.05315$.

Il possède une odeur piquante. Le mélange avec l'eau se fait avec contraction. Celle-ci atteint son maximum dans un mélange de 1 mol. d'acide acétique avec 1 mol. d'eau. On a cru voir dans ce fait une preuve de l'existence du composé $CH^3.CO^2H.H^2O = CH^3C.(OH)^3$, *acide orthoacétique* (**85**).

D'autres propriétés physiques, par exemple la *viscosité*, indiquent aussi l'existence d'un composé $C^2H^4O^2.H^2O$. On mesure la viscosité en observant le temps d'écoulement d'un certain volume de liquide à travers un tube capillaire. La température doit être maintenue absolument constante, car le temps d'écoulement en dépend énormément. Il est proportionnel à la viscosité. Or, il se trouve que dans les mélanges d'acide acétique et d'eau la viscosité atteint un maximum assez prononcé pour le rapport moléculaire 1 : 1. Dans un certain nombre d'autres cas, lors de la représentation graphique de ces constantes physiques, — la composition du mélange liquide étant portée sur l'abcisse, la viscosité sur l'ordonnée — on a trouvé que la courbe obtenue présentait des points d'inflexion pour des rapports moléculaires déterminés. Ainsi, dans le cas de l'alcool méthylique et de l'eau, pour les mélanges $CH^3OH.\,2H^2O$ et $CH^3OH.\,3H^2O$.

La valeur réciproque de la viscosité est la *fluidité*. Si l'on représente la première par η, la seconde sera $\varphi = \frac{1}{\eta}$. Au point de vue graphique, la fluidité des mélanges liquides binaires est, dans un grand nombre de cas, une ligne droite, si l'on porte sur l'abscisse d'un système de coordonnées le pourcentage en volume et sur l'ordonnée la fluidité des mélanges. Mais dans les cas de mélanges tels que l'alcool et l'eau, l'acide acétique et l'eau etc., on n'obtient pas une ligne droite, mais une courbe, ce qui indique une combinaison des deux espèces de molécules.

Une solution d'acide acétique dans l'eau, ayant une teneur en acide de 55 pour cent environ, possède le même poids spécifique que l'acide acétique cristallisable pur ; le poids spécifique commence par s'élever lorsqu'on mélange de l'acide acétique cristallisable avec de l'eau, puis il baisse de nouveau lorsqu'on continue à diluer. Il n'est donc pas possible de déterminer la richesse de ces solutions en acide acétique rien que par le poids spécifique.

La teneur d'un acide acétique concentré se trouve le mieux en déterminant son point de fusion; on utilise, pour cela, un thermomètre divisé en $^1/_{10}$°. Suivant le rapport (**12**) AM = Const. — la constante de l'acide acétique est = 39 —, la présence de 1 0/0 d'eau (poids mol. = 18) produit un abaissement du point de congélation A de $\frac{39}{18} = 2.16°$. Comme avec un thermomètre dans le genre de celui dont nous venons de parler il est facile de lire $^1/_{20}$°, on peut

déterminer la quantité d'eau jusqu'à $\frac{1}{2,16 \times 20} = 0,025$ 0/0, c'est-à-dire avec une précision qu'on n'obtient pas par titration.

Lorsqu'il ne s'agit pas d'avoir une très grande précision, la détermination de la richesse par titration d'une quantité déterminée sera la meilleure méthode encore pour l'acide acétique étendu.

La densité de vapeur de l'acide acétique (et d'un grand nombre d'autres acides de cette série) possède, un peu au-dessus de son point d'ébullition, environ le double de la valeur qui correspond à la formule $C^2H^4O^2$; elle ne devient normale que vers 200° environ. (Voyez aussi § **271**.)

La plupart des sels de cet acide (*acétates*) sont solubles dans l'eau, le sel d'argent, cependant, ne l'est que difficilement. Si l'on ajoute à une solution d'acétate, par exemple d'acétate de sodium, du chlorure ferrique, il se fait une coloration rouge sang due à la formation d'un acétoferri-acétate complexe. (L'acide formique et l'acide propionique présentent, toutefois, une réaction analogue.) Si l'on chauffe cette solution, après l'avoir suffisamment diluée, il se fait un précipité rouge-brun d'un composé ferri-acétato complexe, en même temps qu'il y a mise en liberté d'acide acétique. Cette réaction sert à caractériser les acétates. Une autre réaction très sensible est la formation d'oxyde de cacodyle (**79**). Ce corps ayant des propriétés vénéneuses, il doit être manipulé avec précaution. L'*acétate de plomb* ou sucre de plomb, l'*acétate basique de plomb* ou vinaigre de plomb et l'*acétate d'aluminium* sont importants au point de vue industriel. Les premiers servent à la fabrication des produits à base de plomb (blanc de plomb), le dernier comme mordant en impression.

En soumettant de l'acétate de sodium anhydre à la distillation sèche en présence de chaux sodée, il se forme du méthane :

$$CH^3.CO^2Na + NaOH = CH^4 + CO^3Na^2.$$

Cette méthode ne s'applique pas aux sels des termes supérieurs de cette série d'acides, les hydrocarbures étant décomposés par la température élevée que nécessite la réaction.

Acide butyrique, $C^4H^8O^2$.

89. L'acide butyrique doit son nom à la présence de l'*acide butyrique normal*, $CH^3.CH^2.CH^2.COOH$, comme éther acide dans le beurre de vache. L'*acide isobutyrique* a la formule $\frac{CH^3}{CH^3}>CH.COOH$. La constitution de ces acides se manifeste dans leur synthèse ; l'acide normal s'obtient au moyen

de l'iodure de propyle-*n*, l'acide iso au moyen de l'iodure d'isopropyle :

$$CH^3.CH^2.CH^2I \longrightarrow CH^3.CH^2.CH^2.CN \longrightarrow CH^3.CH^2.CH^2.COOH$$

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CHI \longrightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CN \longrightarrow \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.COOH.$$

L'acide butyrique normal porte le nom d'*acide butyrique de fermentation*, parce qu'il prend naissance grâce à une fermentation particulière du sucre. C'est sa meilleure méthode de préparation. Il a une odeur fort désagréable. Il est très stable vis-à-vis des oxydants.

Le beurre naturel contient environ 2-3 0/0 d'acide butyrique normal, à côté de petites quantités d'autres acides gras volatils (acides caproïques, etc.) qui s'y trouvent sous forme d'éthers-sels. Les autres graisses animales ou végétales, utilisées à la fabrication du beurre artificiel ou de la margarine, ne donnent, par saponification, aucun « acide gras volatil » ; aussi, la présence de ceux-ci est un des principaux indices qui permette de distinguer le beurre naturel du beurre artificiel. La richesse du beurre de vache en acides gras volatils n'est cependant nullement constante, elle varie entre des limites très étendues. Aussi n'est-il pas possible, dans un certain nombre de cas, de distinguer un mélange de beurre naturel et artificiel du beurre naturel pur, rien qu'en déterminant la teneur en acides gras volatils. Mais on dispose encore d'autres indices, qui peuvent, dans certains cas douteux, apporter quelque certitude.

L'acide isobutyrique possède également l'odeur désagréable de rance. Il contient un atome de carbone tertiaire. L'expérience a appris que les composés contenant un atome C de ce genre sont facilement oxydables ; il en est ainsi dans ce cas. Ceci permet de différencier l'acide butyrique normal de l'acide isobutyrique.

Les sels de calcium de ces deux acides présentent aussi une différence caractéristique : celui de l'acide normal est *plus difficilement soluble dans l'eau chaude* que dans l'eau froide, tandis que le sel de calcium de l'acide iso suit la règle générale, c'est-à-dire qu'il est *plus soluble dans l'eau chaude* que dans l'eau froide.

Ainsi, une solution de butyrate-*n* de calcium saturée à 0° laissera déposer des quantités considérables de sel, si on la chauffe vers 80°.

D'après le *principe de l'équilibre mobile* (voir *Chimie Inorganique*, 103), le butyrate normal de chaux doit se dissoudre dans l'eau avec dégagement de chaleur, l'isobutyrate de chaux avec absorption de chaleur ; en effet, ceci a pu être démontré.

Acides gras supérieurs, $C^nH^{2n}O^2$.

90. Un grand nombre d'acides gras supérieurs se rencontre dans la nature, principalement l'*acide palmitique* $C^{16}H^{32}O^2$ et l'*acide stéarique* $C^{18}H^{36}O^2$; ce sont des acides à chaînes de carbone normales (voir la démonstration au § **142**), qui constituent, à l'état d'éthers glycériques, les principes essentiels des graisses végétales et animales et peuvent en être extraits par saponification. A cette effet, on les chauffe en présence de chaux (**100**) ou d'acide sulfurique concentré, surtout de ce dernier, lorsqu'il s'agit d'obtenir les acides gras libres. L'acide sulfurique produit une légère carbonisation, de sorte que les acides gras qu'on obtient ont une teinte noirâtre. Pour les purifier, on les distille dans un courant de vapeur d'eau surchauffée.

Une autre méthode de séparation des graisses en glycérine et acides gras est basée sur l'action d'une enzyme que l'on rencontre dans les grains de ricin; cette méthode ne s'emploie pas encore industriellement par suite de certaines difficultés.

On triture la graisse avec les grains débarrassés de leur enveloppe et de l'huile; puis on mélange avec un acide étendu, par exemple de l'acide sulfurique au dixième; on obtient ainsi une émulsion. En la maintenant pendant deux ou trois jours à une température de 30-40°, les acides gras libres se déposent à un état de pureté très grand, alors que la solution contient la glycérine à une concentration de 40-50 0/0.

C'est également sur la formation d'une émulsion que repose la méthode de Twitchell. On fait barboter de la vapeur d'eau dans un mélange de graisse et d'eau que l'on additionne d'un faible pourcentage d'acide sulfurique et on obtient ainsi de l'émulsion; ceci se trouve facilité par l'addition d'un sulfoacide gras-aromatique (acide stéarosulfonique de naphtaline), cet acide étant soluble dans l'eau aussi bien que dans la graisse en fusion.

Le mélange des acides gras obtenu par saponification est mou à la température ordinaire. Il contient encore, à part les deux acides indiqués (qui fondent à 62 et 69°, et dont l'un abaisse le point de fusion de l'autre), l'acide oléique liquide, qui fait partie d'une autre série d'acides homologues.

On élimine l'acide oléique à la presse. La masse blanche solide qui reste sert à la fabrication des *bougies de stéarine*. A cet effet, on coule la masse fondue dans des formes, au milieu desquelles on a tendu la mèche.

Les sels alcalins des acides gras constituent les *savons*. Pour les préparer, on saponifie les graisses en les faisant bouillir avec de la potasse ou de la soude. Le savon de potasse est mou; on l'appelle savon vert ou savon

mou ; le stéarate et le palmitate de potassium ont une couleur jaunâtre, mais ils se colorent en vert par addition d'un peu d'indigo. Le savon de potasse contient, à côté des sels de potasse des acides gras, la glycérine qui s'est formée, ainsi qu'une grande quantité d'eau.

Le savon de soude est dur ; il se sépare sous l'action du « salage » ; on ajoute, à cet effet, après la saponification, un excès de sel marin à la masse en ébullition. Les sels de soude des acides gras étant insolubles dans la solution bouillante de sel marin, il surnage à l'état fondu à la surface de la lessive de soude (qui contient aussi la glycérine). Les savons ainsi obtenus portent le nom de *savons à grains* et sont constitués, à part quelques pour cent d'eau, uniquement par des sels de soude des acides gras.

91. L'action purifiante du savon est basée sur le principe suivant : Lorsqu'on met un sel alcalin des acides gras supérieurs en contact avec une grande quantité d'eau, il se scinde, ainsi que l'a déjà observé Chevreul au commencement du dix-neuvième siècle, en alcali libre et en acide ; ce dernier se combine avec une seconde molécule du sel pour donner un corps insoluble qui mousse avec l'eau. Il est facile de s'assurer de la mise en liberté de l'alcali de la façon suivante : A une solution concentrée de savon on ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique de phénolphtaléine ; la liqueur reste pour ainsi dire incolore. Mais, si on l'étend d'une grande quantité d'eau, elle prend une coloration rouge ; c'est précisément l'alcali devenu libre, qui colore la phénolphtaléine en rouge. Il se fait donc une hydrolyse du sel (*Chimie Inorganique*, 66) ; car les acides gras supérieurs sont des acides très faibles.

Les impuretés de notre peau, les vêtements, etc., sont partiellement de nature grasse, d'autre part elles consistent en suie, oxyde ferrique et argile. En ce qui concerne l'élimination des matières grasses, l'essai suivant est intéressant : Si l'on met une goutte d'huile ou un peu de graisse dans de l'eau, elle ne s'y mélange pas. Mais si l'on ajoute à l'eau quelques gouttes d'une solution d'alcali caustique, la liqueur prend un aspect laiteux, la graisse se trouvant — tout comme dans le lait — divisée en gouttelettes extrêmement fines. Il s'est fait une émulsion. L'alcali mis en liberté dans le savon a également une action émulsionnante sur les impuretés.

Si on ne met le savon qu'au contact d'une petite quantité d'eau, la formation d'alcali libre est restreinte ; en y ajoutant beaucoup d'eau, elle sera évidemment plus considérable ; or, comme la quantité d'eau est plus grande, la concentration de l'alcali libre (la quantité par unité de volume de liquide) ne sera pas notablement changée. L'emploi du savon fait donc que l'alcali n'existe dans l'eau que sous une faible concentration *qui se règle d'elle-*

même; ceci ne serait naturellement pas le cas, si l'on employait directement l'alcali libre.

La suie, l'oxyde de fer, etc., adhèrent fortement à la peau et aux tissus. Il est impossible, ou du moins très difficile de les éliminer en frottant avec de l'eau. Mais si l'on ajoute une solution de savon, ils se détachent facilement. Ceci provient du fait que le sel alcalin des acides gras absorbe ces substances et que le produit ainsi formé n'adhère plus à la peau ou aux tissus. On en trouvera l'explication dans l'essai suivant : On mélange la suie à de l'eau et jette sur du papier filtre. La suie adhère fortement au papier et ne peut en être éliminée par l'eau. Mais si l'on verse une solution savonneuse diluée sur le filtre, il passera aussitôt un liquide noir trouble et sur le papier il ne restera point de suie.

L'essai suivant démontre qu'il s'agit là réellement d'une combinaison du sel acide avec la suie : On partage une solution diluée de savon en deux parties et ajoute à l'une de la suie exempte de cendre. — Une fois que dans les deux solutions le précipité s'est complètement déposé, on en évapore des parties égales à sec et dose la cendre dans le résidu. Celle de la solution mélangée à la suie pèsera davantage ; on peut en conclure que la solution savonneuse s'est scindée en présence de la suie en une fraction acide qui s'est précipitée avec la suie, et en une fraction alcaline qui reste en solution.

Lorsque l'eau contient des sels de chaux, elle ne mousse plus avec le savon, mais il se forme des dépôts floconneux blancs. Ce sont des sels de chaux des acides gras, qui ne se dissolvent pas dans l'eau. On dit qu'une pareille eau est *dure* (*Chimie Inorganique*, 259) ; elle se prête moins bien au lavage ; car, d'une part, il ne se produit plus de mousse et, d'autre part, l'alcali est fixé par les acides (sulfurique, carbonique) des sels de chaux.

Dissociation électrolytique.

92. Dans le tome de *Chimie Inorganique*, §§ 65 et 66, nous avons expliqué en détail pourquoi l'on admettait que dans une solution aqueuse d'acides, de bases et de sels, ces molécules se scindent en particules qui transportent des charges électriques de signes contraires, c'est-à-dire en *ions*. Un acide est scindé dans une pareille solution, entièrement ou en partie, en ions d'hydrogène $H^{\cdot}$ électropositifs (cations) et en anions électro-négatifs ; par exemple, l'acide acétique en ions négatifs $(CH^3COO)'$ et positifs $H^{\cdot}$. Les bases sont scindées en ion métal et en ion électronégatif $OH^{\cdot}$; enfin, les sels en ions métalliques positifs et en radical acide négatif.

Nous avons aussi montré au § 66 du tome de *Chimie Inorganique* que l'on a, dans la solution d'un composé partiellement ionisé, un état d'équilibre qui peut s'exprimer, dans le cas d'un acide monobasique, de la façon suivante :

$$AH \rightleftharpoons A' + H^{\cdot};$$

A désigne le radical acide. Si l'on nomme v le volume en litres, dans lequel est dissous 1 mol. d'acide, et α la partie ionisée, alors la concentration des ions sera $\frac{\alpha}{v}$, celle de la partie non dissociée $\frac{1-\alpha}{v}$.

Dans le cas ci-dessus indiqué d'un acide monobasique, l'équation pour l'état d'équilibre sera par conséquent :

$$c\,\frac{1-\alpha}{v} = \left(\frac{\alpha}{v}\right)^2 \quad \text{ou} \quad \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)} = k;$$

dans cette équation c est une constante et s'appelle *constante de dissociation*. Pour les acides organiques, qui sont pour la plupart des acides très faibles, on a trouvé que cette équation donnait, en effet, la valeur d'ionisation approximative pour des dilutions différentes, ou autrement dit, qu'elle représente exactement le rapport entre la dilution v et l'ionisation α. On appelle aussi cette équation : la *loi de dilution*.

En dissolvant 1 mol. d'acide dans différentes quantités d'eau v, on détermine chaque fois l'ionisation en mesurant la conductibilité électrique. En substituant, dans l'expression $\frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}$, les valeurs qui vont ensemble, α et v, on obtient toujours la même valeur, ainsi que l'exige $c =$ const.

Comme la constante est très petite, on la multiplie généralement par 100 et appelle cette valeur C; on a donc.

$$C = 100\,c.$$

Dans le tableau suivant, nous donnons quelques exemples qui rendront l'exactitude de cette loi plus évidente.

ACIDE ACÉTIQUE			ACIDE PROPIONIQUE			ACIDE BUTYRIQUE NORM.		
v	$100\,\alpha$	$100\,c$	v	$100\,\alpha$	$100\,c$	v	$100\,\alpha$	$100\,c$
8	1.19	0.00180	8	1.02	0.00130	8	1.07	0.00144
16	1.67	0.00179	16	1.45	0.00134	16	1.54	0.00150
32	2.38	0.00182	32	2.05	0.00134	32	2.16	0.00149
64	3.33	0.00179	64	2.89	0.00135	64	3.05	0.00150
128	4.68	0.00179	128	4.04	0.00133	128	4.29	0.00150
1024	12.66	0.00177	1024	10.79	0.00128	1024	11.41	0.00144

93. On a trouvé qu'il y avait une relation étroite entre ce qu'on appelle ordinairement la « force » des acides et le degré de leur dissociation électrolytique : les acides forts sont extrêmement dissociables, les acides faibles le sont peu. Or, comme la constante C croît et décroît avec α et est, de plus, indépendante de la dilution, elle est un facteur très pratique pour indiquer la force d'un acide.

Dans les acides gras indiqués ci-dessous, C a les valeurs suivantes :

Ac. formique	Ac. acétique	Ac. propionique	Ac. butyrique-*n*	Ac. valérianique
C = 0.0214	0.0018	0.0013	0.0015	0.0016

On voit donc que l'acide formique est notablement plus fort (possède une constante C plus grande) que les homologues supérieurs ; l'acide formique s'écarte donc, aussi en ce point, des autres termes de cette série homologue (**86**).

Ces acides sont très faibles si on les compare aux acides minéraux forts tels que l'acide chlorhydrique et l'acide azotique. On s'en aperçoit aussitôt en comparant leur degré d'ionisation pour une même dilution.

Dans le cas de $v = 16$, l'acide chlorhydrique a la valeur $100\,\alpha = 95.55$; l'acide acétique, par contre, seulement 1.673.

On conçoit facilement que le nombre $100\,\alpha$ indique combien de pour cent d'acide sont ionisés.

La loi de dilution n'a été reconnue applicable, d'une façon générale, qu'aux acides organiques faibles. Les acides minéraux forts n'obéissent pas à cette loi.

Dérivés des acides gras par modification du carboxyle.

94. Le groupement carboxyle peut subir des changements, lorsqu'il s'y produit des substitutions par d'autres éléments ou groupements.

1) Chlorures d'acides.

Dans les chlorures d'acides, le groupement hydroxyle est remplacé par du chlore; ils contiennent donc le groupe — COCl. On obtient ces corps par l'action de PCl^5 ou PCl^3 (ou encore $POCl^3$) sur les acides gras :

$$3\,C^nH^{2n+1}.COOH + 2\,PCl^3 = 3\,C^nH^{2n+1}.COCl + P^2O^3 + 3\,HCl.$$

On reconnaît que l'hydroxyle est réellement remplacé par du chlore, à la facilité avec laquelle ces chlorures d'acides régénèrent l'acide gras;

avec les termes inférieurs, ceci se produit immédiatement au contact de l'eau. Il n'en serait pas ainsi, si le chlore s'était placé dans le radical alcoyle des acides; car les chlorures d'alcoyle ne sont pas attaqués par l'eau à la température ordinaire.

Les chlorures d'acides de cette série, du moins les termes inférieurs, sont des liquides à odeur piquante, irritant la muqueuse. Le chlorure de l'acide formique n'est pas connu : le *chlorure d'acétyle*, $CH^3.COCl$, fume à l'air, distille sans décomposition, bout à 55° et a un poids spécifique 1.13 à 0°.

Les chlorures d'acides, et plus spécialement le chlorure d'acétyle, constituent un moyen précieux pour caractériser la présence de groupements hydroxyles dans les composés organiques; car ils réagissent, d'une façon tout à fait générale, sur ceux-ci avec formation de composés acétylés. — Le chlorure d'acétyle donne avec les alcools facilement des éthers-sels :

$$R.O\,\boxed{H+Cl}\,OC.CH^3 = RO.OC.CH^3 + HCl.$$

On abandonne pendant quelques temps les corps, dans lesquels on veut rechercher l'hydroxyle, au contact du chlorure d'acétyle, ou on chauffe légèrement le mélange. On reconnaît alors s'il y a eu formation d'une combinaison acétylée, soit par l'analyse du produit de réaction, ou encore au fait que ce dernier donne, par saponification, de l'acide acétique.

2) Anhydrides d'acides.

95. Ils prennent naissance par l'action des sels alcalins des acides gras sur les chlorures d'acides; par exemple :

$$CH^3CO\,\boxed{Cl+Na}\,O.OC.CH^3 = O\left\langle\begin{matrix}OC.CH^3\\OC.CH^3\end{matrix}\right. + NaCl.$$

anhydride acétique.

Les anhydrides d'acides supérieurs se préparent plus facilement en chauffant les sels de sodium des acides en présence d'anhydride acétique.

Les chlorures d'acides peuvent être considérés comme des chlorures mixtes de l'acide chlorhydrique et des acides gras; cette manière de voir correspond à leur formation au moyen du gaz chlorhydrique et des acides gras, en présence de P^2O^5 comme déshydratant. — Béhal a montré qu'il existe aussi des anhydrides mixtes des acides gras; mais ils se scindent, déjà par distillation, en anhydrides des deux acides.

Les anhydrides d'acides sont des liquides à odeur désagréable,

piquante. L'*anhydride acétique* bout à 137° et a un poids spécifique de 1.073 à 20°. Il se dissout à la température ordinaire dans une quantité d'eau environ dix fois plus grande et se transforme, dans cette solution, lentement en acide acétique, contrairement au chlorure d'acétyle que l'eau transforme instantanément et violemment en acide acétique et acide chlorhydrique. Il sert, comme le chlorure d'acétyle, de réactif sur le groupe hydroxyle. L'anhydride de l'acide formique n'est pas connu.

3) Éthers-sels.

96. Les éthers-sels prennent naissance par l'action des chlorures d'acides et des anhydrides sur l'alcool. Ils s'obtiennent aussi par l'action directe des acides sur les alcools, très lentement à la température ordinaire, beaucoup plus vite à température élevée :

$$CH^3.CO^2H + HOC^2H^5 = CH^3.CO^2C^2H^5 + H^2O;$$

on les obtient encore en traitant le sel d'argent d'un acide par un iodure alcoolique.

Un mode de préparation souvent employé consiste à saturer un mélange d'alcool absolu et d'acide anhydre par du gaz chlorhydrique sec et à le verser après quelque temps dans de l'eau. L'éther-sel formé est peu soluble dans l'eau et se sépare en couche surnageante. On peut se représenter cette formation d'éther-sel de la façon suivante : L'acide chlorhydrique réagit, avec élimination d'eau, sur l'acide gras, en donnant naissance à des traces de chlorure d'acide :

$$CH^3.COOH + HCl = CH^3.COCl + H^2O.$$

Or, chaque molécule de chlorure d'acide formée trouve, d'après l'équation ci-dessus, la quantité équivalente d'eau, avec laquelle elle peut se transformer de nouveau en acide gras et acide chlorhydrique, mais, d'autre part, une quantité, pour ainsi dire indéfinie, de molécules d'alcool avec lesquelles elles peut former des éthers-sels. Les chances de formation des éthers-sels sont donc beaucoup plus nombreuses que celles de la régénération de l'acide. Et ceci durera tant que la quantité d'alcool sera très grande par rapport à l'eau formée. Ce genre d'*éthérification* exige donc que l'acide organique soit dissous dans un grand excès d'alcool, si l'on veut en transformer autant que possible en éther-sel.

Les éthers-sels sont des liquides incolores, qui ne sont pas miscibles à l'eau en toutes proportions ; ils sont neutres aux réactifs et plus légers que l'eau (ils ont pour la plupart un poids spécifique de 0,8 à 0,9). Ils possèdent souvent une odeur très agréable, qui, dans beaucoup de cas,

rappelle d'une manière frappante celle de certains fruits; aussi les fabrique-t-on industriellement comme *essences de fruits*. L'*isovalérianate d'isoamyle* (P. E. 196°) possède une odeur de pomme, le *butyrate d'éthyle* (P. E. 121°) une odeur d'ananas, l'*acétate d'isoamyle* (P. E. 148°) l'odeur de poire, etc.

La cire d'abeilles est aussi un éther-sel ; elle consiste en majeure partie en palmitate de mélissyle $C^{15}H^{31}.CO.OC^{30}H^{61}$.

En réduisant par le sodium et l'alcool le radical acide contenu dans les éthers-sels, on peut obtenir des alcools primaires. Les alcools tertiaires peuvent s'obtenir facilement au moyen des dérivés alcoyl-halogénés du magnésium de Grignard (**81**), d'après la réaction suivante :

$$R.C\begin{cases}O\\OC^2H^5\end{cases} + R'MgBr = R.C\begin{cases}OMgBr\\OC^2H^5\\R'\end{cases}.$$

éther-sel produit d'addition

Le produit d'addition formé réagit encore une fois avec le composé alcoyl-halogéné de magnésium :

$$R.C\begin{cases}OMgBr\\OC^2H^5\\R'\end{cases} + R''MgBr = R.C\begin{cases}OMgBr\\R''\\R'\end{cases} + C^2H^5OMgBr.$$

Ce produit intermédiaire se décompose sous l'action de l'eau et donne finalement l'alcool tertiaire :

$$R.C\begin{cases}OMgBr\\R''\\R'\end{cases} + H^2O = R.C\begin{cases}OH\\R''\\R'\end{cases} + MgBrOH.$$

alcool tertiaire

R, R' et R'' = alcoyle.

97. La marche de l'éthérification a été minutieusement étudiée à plusieurs reprises, en premier par Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

On a trouvé ainsi que la réaction n'est jamais complète; il reste toujours une partie d'alcool et d'acide non combinée, quelle que soit la durée de la réaction. Par exemple, en employant des quantités équivalentes d'acide acétique et d'alcool éthylique, l'état final est tel, que pour chaque mol. primitive d'alcool et d'acide, il se forme 2/3 mol. d'éther-sel et d'eau, et 1/3 mol. d'alcool et d'acide reste non combiné. On atteindra la même limite si, au lieu de prendre comme point de départ le système alcool + acide, on commence par mélanger l'éther-sel et l'eau dans un rapport équivalent à celui de l'alcool et de l'acide. Finalement, il s'établit un état d'équilibre entre les quatre corps : alcool, acide, éther-sel

et eau. On a donc affaire à une *réaction réversible* (voir *Chimie Inorganique*, 49).

$$C^2H^5OH + CH^3.COOH \rightleftharpoons CH^3.CO^2.C^2H^5 + H^2O.$$

Aussi peut-on appliquer au cas de la formation des éthers-sels et de leur saponification la même équation d'équilibre que nous avons développée dans le tome de *Chimie Inorganique* aux §§ 49 et 50 :

$$c(p-x)(q-x) = c'x^2 \quad \text{ou} \quad (p-x)(q-x) = Cx^2, \ldots (1)$$

p représente la concentration initiale de l'alcool, q celle de l'acide, x les quantités d'éther-sel et d'eau existant en état d'équilibre (le tout en mol.), tandis que c et c' sont des constantes; $\frac{c'}{c} = C$. Car ici encore on a affaire à deux réactions qui se passent en sens contraire, de sorte qu'on peut aussi appliquer à ce cas toutes les considérations faites plus haut.

Si l'on connaît p, q et C., on peut calculer x comme seule inconnue.

Il est démontré par un grand nombre d'expériences que, dans le système alcool éthylique et acide acétique, $C = 0.25$.

Si l'on mélange 1 mol. d'alcool (46 gr.) et 1 mol. d'acide acétique (60 gr.), on aura alors l'équation :

$$(1-x)^2 = 0.25\,x^2;$$

car dans ce cas on a $p = q = 1$.

En la transformant, on aura

$$x^2 - 8/3\,x + 4/3 = 0,$$

d'où résulte :

$$x = 2/3.$$

La seconde racine négative de cette équation n'a aucune importance au point de vue chimique.

A l'état d'équilibre, le système consiste donc en 1/3 mol. d'alcool + 1/3 mol. d'acide acétique + 2/3 mol. d'eau + 2/3 mol. d'éther-sel.

98. L'équation (1), permet de tirer avec facilité quelques conclusions que l'on avait déjà trouvées par voie expérimentale; ce sont les suivantes :

1° Seulement en employant une très grande quantité d'alcool par rapport à l'acide, on obtient une éthérification des acides presque complète. Ceci s'applique aussi à l'alcool, lorsqu'on le mélange avec un très grand excès d'acide.

Si l'on donne à l'équation la forme

$$\frac{p-x}{x} = C\frac{x}{q-x},$$

et que la quantité d'alcool (p) est infiniment grande, le côté gauche de cette équation sera $=\infty$. Il en sera ainsi du côté droit, lorsque $q-x=0$, autrement dit, lorsque tout l'acide sera transformé en éther-sel. Dans ces cas seulement, l'éthérification est complète.

Ainsi, quoique théoriquement l'éthérification ne soit complète que dans ces conditions, elle se rapproche, cependant, de cette limite déjà lorsqu'on se trouve en présence d'un excès déterminé d'acide ou d'alcool, de sorte que, pratiquement, on peut considérer l'éthérification comme complète. Dans la formation de l'acétate d'éthyle, il en est déjà ainsi, lorsqu'on prend pour 1 mol. d'acide 10 mol. d'alcool, ou inversement, pour 1 mol. d'alcool 10 mol. d'acide; il est facile de le calculer au moyen de l'équation ci-dessus.

2° L'alcool et l'acide ont la même influence sur l'éthérification; cela veut dire que, si, d'une part, on mélange un nombre déterminé de mol. d'acide avec une quantité n fois plus grande de mol. d'alcool et si, d'autre part, on emploie dans un second mélange le rapport inverse de l'acide à l'alcool, on transforme, dans le premier cas, la même partie d'acide en éther sel que d'alcool dans le second cas. Si l'on mélange p mol. d'alcool avec $n\,p$ mol. d'acide, l'équation deviendra :

$$\frac{p-x}{x} = C\frac{x}{np-x}.$$

Si, inversement, on mélange p mol. d'acide avec $n\,p$ mol. d'alcool, on aura :

$$\frac{np-x}{x} = C\frac{x}{p-x}.$$

Ces deux équations sont identiques.

3° En ajoutant, dès le commencement, une certaine quantité d'éther-sel au mélange d'alcool et d'acide, l'action sur l'état d'équilibre sera la même que si l'on ajoute une quantité équivalente d'eau.

Si à une quantité p d'alcool et q d'acide on ajoute une quantité r d'eau ou d'éther-sel, l'équation sera dans les deux cas :

$$(p-x)(q-x) = Cx(x+r);$$

il en résulte que pour l'état d'équilibre il est indifférent que l'on ajoute au mélange de l'eau ou une quantité équivalente d'éther-sel.

99. On trouve dans l'éthérification une application particulière du principe de l'équilibre mobile (*Chimie Inorganique*, 103). Quoique la vitesse, avec laquelle se passent séparément les réactions de formation et de saponification des éthers-sels, dépende essentiellement de la température, l'équilibre ne se déplace que fort peu avec la température. Ainsi, à 10°, la limite d'éthérification est de 65.2 °/₀; à 220°, elle est de 66,5 °/₀. D'après le principe énoncé, ceci n'est possible que lorsque la chaleur de formation de l'éther-sel est très petite. L'expérience a appris que ceci était réellement ainsi.

Dans l'éthérification des alcools primaires, secondaires et tertiaires au moyen de l'acide trichloracétique, CCl^3CO^2H, comme acide, on a trouvé que la constante de vitesse C, dans cette réaction, était bien plus grande dans le cas des alcools primaires que dans celui des alcools secondaires et tertiaires. Aussi, pour l'alcool propylique-*n*, on avait $C.10^5 = 725$, pour l'alcool iso-propylique $= 98$. Pour les alcools secondaires et tertiaires, C'était du même ordre de grandeur: l'alcool butylique secondaire, $CH^3.CHOH.C^2H^5$, avait comme constante $C.10^5 = 90$, le triméthylcarbinol $(CH^3)^3COH = 118$. La constante de l'alcool méthylique était bien supérieure à celle des autres alcools primaires ($C.10^5 = 3690$). La température à laquelle les essais ont été faits était de 25°.

100. La saponification des éthers-sels sous l'influence des acides se fait d'après la réaction suivante :

$$CH^3COOC^2H^5 + H^2O = CH^3COOH + C^2H^5OH.$$

L'acide ajouté a donc simplement une action catalytique. Il en résulte que la présence de l'acide minéral ne fait qu'activer la saponification et que l'on doit arriver au même résultat avec de l'eau pure, quoique après un temps beaucoup plus considérable.

Si l'on désigne la concentration de l'éther-sel par e_1, celle de l'eau par e_2, par x la quantité d'éther-sel (le tout exprimé en mol.) qui est saponifiée après un temps déterminé t, la vitesse d'éthérification $S = \frac{dx}{dt}$ se trouvera exprimée à chaque instant par l'équation des réactions bimoléculaires (*Chimie Inorganique*, 51) :

$$S = \frac{dx}{dt} = c(e_1 - x)(e_2 - x).$$

Lorsque l'éther-sel est dissous dans une très grande quantité d'eau, la concentration de l'eau n'est que fort peu changée par la saponification. Aussi peut-on mettre, dans ce cas, $e_2 - x =$ const. L'équation

se trouve ainsi simplifiée et devient celle d'une réaction monomoléculaire

$$\frac{dx}{dt} = c_1(e_1 - x).$$

La saponification par les bases a lieu suivant l'équation :

$$CH^3.CO^2C^2H^5 + NaOH = CH^3.CO^2Na + C^2H^5OH.$$

C'est donc aussi une réaction bimoléculaire, à laquelle s'appliqu l'équation ci-dessus.

101. La vitesse, avec laquelle les éthers-sels sont saponifiés par le acides, dépend essentiellement de la nature de l'acide ajouté. L saponification par les acides forts est rapide, celle par les acides faible est lente. On a observé que la vitesse dépendait entièrement du degr d'ionisation. On peut en conclure que seul l'ion hydrogène agit comm saponifiant, étant donné qu'il est commun à tous les acides.

La vitesse de saponification par les bases est beaucoup plus grand que celle par les acides. Pour la potasse et l'acide chlorhydrique e solutions étendues $\left(\frac{N}{10}\right)$, le rapport des constantes de vitesse c est dans le cas de la saponification de l'acétate de méthyle, $= 1350$. Dans l cas des bases, la vitesse de saponification dépend aussi énormément d la dissociation électrolytique. Ainsi, une solution ammoniacale, qu contient beaucoup moins d'ions hydroxyles qu'une solution de potasse o de soude de même concentration moléculaire, saponifie aussi beaucou plus lentement que ces dernières. Dans le cas des bases, c'est donc l'io hydroxyle, commun à toutes, qui agit comme saponifiant.

La saponification industrielle des graisses par la chaux (**90**) exige d cette dernière une quantité bien moindre que celle qui correspond à u équivalent de chaux pour un équivalent d'acide; néanmoins, la saponification est complète. Les acides gras supérieurs étant très faibles, leur sels sont en grande partie hydrolysés; aussi la liqueur contient-elle malgré l'excès d'acide gras, toujours de la base libre ou, ce qui revien au même, des ions hydroxyles qui produisent la saponification.

La vitesse d'éthérification étant proportionnelle à la concentration de ions hydrogène ou hydroxyle, on la mesure inversement pour déterminer cette concentration; ceci sert, par exemple, à établir le degré d'hydrolyse dans les sels, tels que le cyanure de potassium, les carbonates alcalins, etc., ou l'ionisation de l'hydrogène dans les sels acides (tels que $KHSO^4$).

4) Thioacides $C^nH^{2n+1}.CO.SH$.

102. Ils prennent naissance par l'action des chlorures d'acides sur KSH; ceci met leur structure en évidence. Ce sont des liquides à odeur fortement désagréable; chauffés avec les sels des métaux lourds, ils donnent facilement l'acide oxygéné correspondant et un sulfure métallique.

5) Amides, $C^nH^{2n+1}.CO.NH^2$.

103. Ils peuvent s'obtenir de différentes manières : Par l'action de l'ammoniaque sur les chlorures d'acides et anhydrides d'acides; ceci permet de se rendre compte de leur constitution :

$$C^nH^{2n+1}.CO\,\boxed{Cl + H}\,NH^2 = C^nH^{2n+1}.CONH^2 + HCl,$$

$$\left.\begin{matrix} C^nH^{2n+1}.CO \\ C^nH^{2n+1}.CO \end{matrix}\right\rangle \boxed{O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}}\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix} = 2C^nH^{2n+1}.CONH^2 + H^2O.$$

Lorsqu'on chauffe fortement les sels ammoniacaux (ou distille les sels de sodium des acides gras en présence de chlorure d'ammonium), une molécule d'eau est éliminée et il se forme des amides :

$$C^nH^{2n}.CO\,\boxed{O}\,\boxed{NH^2}\,\boxed{H^2} = C^nH^{2n+1}.CONH^2 + H^2O.$$

Lorsqu'on chauffe les nitriles avec des acides (85), ils fixent deux molécules d'eau et donnent les acides gras correspondants. On peut, cependant, modérer la réaction de façon à ce qu'une seule molécule d'eau soit fixée. On obtient alors les amides :

$$C^nH^{2n+1}.CN + H^2O = C^nH^{2n+1}.CONH^2.$$

Les amides sont, par conséquent, des produits intermédiaires dans la transformation des nitriles en acides. Les amides donnent, d'une part, sous l'action des déshydratants (distillation sur P^2O^5), des nitriles; d'autre part, par addition d'eau (en faisant bouillir en présence d'acides étendus ou d'alcalis), les acides gras correspondants.

Les amides prennent encore naissance par l'action de l'ammoniaque sur les éthers-sels :

$$CH^3.CO\,\boxed{OC^2H^5 + H}\,NH^2 = CH^3.CONH^2 + C^2H^5OH.$$

Ce sont des substances solides, cristallisées (toutefois la *formamide*, $HCO.NH^2$, est liquide); les termes inférieurs sont solubles dans l'eau et inodores à l'état de pureté. Ainsi, l'*acétamide*, $CH^3.CONH^2$, fond à 82°

et distille à 222°; elle possède une odeur de souris, due à des traces d'impuretés.

Les propriétés chimiques des amides diffèrent notablement de celles des amines. Premièrement, en ce que, dans les amides, la liaison entre le carbone et l'azote $-C\begin{smallmatrix}O\\NH^2\end{smallmatrix}$ est facilement rompue, alors que dans le cas des amines, on n'y arrive pas par les mêmes moyens (en faisant bouillir avec les acides ou les alcalis). De plus, les propriétés basiques de l'ammoniaque sont très atténuées par suite de la substitution d'un de ses atomes H par un radical acide. On connaît, il est vrai, des sels tels que $CH^3.CO.NH^2.HCl$, mais ils sont déjà décomposés par l'eau. Le chlorhydrate de l'acétamide, dont nous venons de donner la formule, prend naissance en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans sa solution éthérée. Les amides possèdent même des propriétés faiblement acides; ainsi, l'acétamide en solution aqueuse est capable de dissoudre l'oxyde de mercure, en donnant un composé $(CH^3.CONH)^2Hg$.

Les amides sont comparables aux amines dans la manière dont elles se comportent vis-à-vis de l'acide azoteux; les amines donnent de l'alcool, c'est-à-dire qu'il y a substitution de NH^2 par OH; les amides donnent, dans ces conditions, des acides gras.

Voir au § **253** ce qui concerne la préparation des amines primaires au moyen des amides.

104. A côté des dérivés décrits jusqu'ici, on connaît encore d'autres composés, qui se déduisent aussi des acides gras par substitution dans le groupe carboxyle. Entre autres :

Les *chlorures d'amides*, obtenus par l'action de PCl^5 sur les amides :

$$R.CONH^2 + PCl^5 = R.CCl^2NH^2 + POCl^3.$$

Ces composés ne sont stables que lorsque l'un des atomes d'hydrogène du groupe amido NH^2 ou les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un groupe alcoyle. Par soustraction d'une molécule HCl, ils donnent des *chlorures d'imides*, $R.CCl = NH$, qui peuvent aussi s'obtenir par addition de HCl aux nitriles.

Les *imidoéthers* sont des combinaisons du type $R.C\begin{smallmatrix}OR\\NH\end{smallmatrix}$; dans ce cas l'oxygène, qui est fixé par deux liaisons dans le carboxyle, est remplacé par le groupement imido NH. On peut obtenir ces composés par addition d'alcool aux nitriles sous l'influence du gaz chlorhydrique :

$$R.C\equiv N + \begin{smallmatrix}H\\OR\end{smallmatrix} = R.C\begin{smallmatrix}NH\\OR\end{smallmatrix}.$$

Avec l'acide chlorhydrique ils forment des sels bien cristallisés. En traitant ces derniers par l'ammoniaque, on obtient les chlorhydrates des *amidines :*

$$R.C\begin{cases}O.C^2H^5\\NH.HCl\end{cases} + NH^3 = R.C\begin{cases}NH^2\\NH.HCl\end{cases} + C^2H^5.OH.$$

Les *amidines* sont instables à l'état libre ; ce sont des bases monoacides fortes, qui donnent des sels stables.

Les *amidoxines* prennent naissance par l'addition d'hydroxylamine aux nitriles :

$$R.CN + H^2ONH = R.C\begin{cases}NOH\\NH^2\end{cases}.$$

Ils peuvent former des sels avec les acides, ainsi qu'avec les bases. Traités par une solution alcaline de cuivre, ils donnent un précipité floconneux d'un brun sale ou vert ; c'est une réaction caractéristique des amidoximes.

Les *hydrazides des acides* sont des composés qui prennent naissance par l'action de l'hydrazine, $H^2N - NH^2$, sur les chlorures d'acides ou les éthers sels. Leur structure est par conséquent : $R.CO.NH.NH^2$. Traités par l'acide azoteux, ils donnent les *azides* :

$$R.CO.NH.NH^2 + HNO^2 = R.CON^3 + 2H^2O.$$

Ce sont des corps volatils, explosifs, dont quelques-uns cristallisent parfaitement.

Aldéhydes et cétones.

105. Ces composés répondent à la formule $C^nH^{2n}O$.

Les aldéhydes prennent naissance par oxydation des alcools primaires, les cétones par oxydation des alcools secondaires. Puisque ces deux genres d'alcool ont la formule $C^nH^{2n+2}O$, l'oxydation élimine donc, dans les deux cas, deux atomes d'hydrogène.

Si l'on continue à oxyder les aldéhydes, elles fixent un atome d'oxygène et il se forme ainsi des acides gras saturés à même nombre de carbone : $C^nH^{2n}O$ devient $C^nH^{2n}O^2$. La formule de l'alcool primaire est $C^nH^{2n+1}.CH^2OH$; celle de l'acide formé par oxydation : $C^nH^{2n+1}.COOH$. Le groupe alcoyle C^nH^{2n+1} reste donc intact dans cette oxydation. Si l'on tient compte de ce que l'aldéhyde est manifestement un produit intermédiaire d'oxydation d'un alcool en acide :

$$\underset{\text{alcool primaire}}{C^nH^{2n+2}O} \longrightarrow \underset{\text{aldéhyde}}{C^nH^{2n}O} + \underset{\text{acide.}}{C^nH^{2n}O^2},$$

il faudra admettre que le groupe alcoyle est aussi resté intact dans ce

produit. Il en résulte que les deux atomes d'hydrogène de l'alcool, qui ont été éliminés par l'oxydation, doivent provenir du groupe CH^2OH.

Il ne reste, par conséquent, pour les aldéhydes, plus que deux formules de constitution possibles :

$$R.C\begin{cases}\diagup\!\!\!\diagdown O \\ H\end{cases} \quad \text{et} \quad R.C-OH.$$

La seconde formule contiendrait un atome de carbone divalent ou deux liaisons libres, ce qui la rend déjà peu probable (**17**). De plus, on remarquera que cette formule contient un groupe hydroxyle. Or, les aldéhydes ne présentent pas une seule propriété qui soit propre aux corps hydroxylés ; ils ne donnent naissance ni à des éthers-sels, ni à des éthers-oxydes; et lorsqu'on les traite par PCl^5, ce n'est pas OH qui est substitué par Cl, mais senlemenl l'atome d'oxygène, et par *deux* atomes de chlore.

Ainsi, la seconde formule ne pouvant exprimer les propriétés des aldéhydes, c'est la première formule qui doit être la vraie. D'autre part, ceci se trouve confirmé par la formation des aldéhydes au moyen des chlorures d'acides; pour cela, on fait agir du sodium sur leur solution éthérée :

$$C^3H^7.C\begin{cases}\diagup Cl \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{cases} \longrightarrow C^3H^7.C\begin{cases}\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown H\end{cases}.$$

chlorure de butyryle-*n* aldéhyde butyrique.

L'atome d'halogène est substitué par de l'hydrogène.

Les aldéhydes sont donc des combinaisons qui contiennent le groupe $-C\begin{cases}\diagup\!\!\!\diagdown O \\ H\end{cases}$.

106. L'oxydation des alcools secondaires donne, ainsi que nous l'avons dit, des *cétones*. Celles-ci sont de même dépourvues des propriétés qui caractérisent les composés hydroxylés; l'hydrogène de l'hydroxyle a donc dû disparaître par l'oxydation. En laissant de côté la possibilité de liaisons libres, l'élimination du second atome d'hydrogène ne peut avoir lieu qu'à deux endroits, soit au même atome C auquel se trouve fixé l'oxygène, soit à un autre ; ainsi, dans le cas de l'alcool isopropylique :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CHOH, \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \text{on aura soit :} \quad \overset{\text{I}}{\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^3 \end{array}} \quad \text{soit :} \quad \overset{\text{II}}{\begin{array}{c} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}\!\!\!

On peut s'attendre à ce que les choses se passent, dans ce cas, d'une manière analogue que dans la formation des aldéhydes (élimination de deux atomes d'hydrogène fixés à un même atome de carbone) ; la formule I est donc plus probable que la formule II. La marche de l'oxydation prouve que la formule I rend bien compte de la véritable constitution.

La formule générale de l'alcool secondaire est d'après sa définition :

$$R.CH^2-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH^2.R'.$$

Par oxydation énergique, il donne naissance à deux acides, $R.CH^2.CO^2H$ et $R'.CH^2.C^2OH$; une partie des molécules d'alcool se scinde à droite, une autre partie à gauche du groupement CHOH. Or, l'oxydation de la cétone, qui s'obtient elle-même par oxydation modérée de l'alcool secondaire, donne absolument les mêmes acides.

Il en résulte que les groupes alcoyles de l'alcool secondaire doivent exister encore intacts dans la cétone. La formule de constitution II doit donc être rejetée, et c'est la formule I qui doit rendre compte de la véritable structure.

Les cétones contiennent donc le groupe CO, appelé carbonyle, fixé à deux atomes de carbone.

Nomenclature.

107. Le mot aldéhyde est formé par contraction de al(cool) dehyd(rogenatum), c'est-à-dire alcool auquel on a enlevé de l'hydrogène. Le nom de cétone dérive du premier terme de la série : l'*acétone*, $CH^3.CO.CH^3$.

Chaque terme de la série des aldéhydes porte le nom de l'acide qui en résulte par oxydation : H^2CO *formaldéhyde*; $CH^3.CHO$ *aldéhyde acétique*, $C^2H^5.CHO$ *aldéhyde propionique*; $C^4H^9.CHO$ *aldéhyde valérique*, etc.

Les cétones sont nommées d'après les groupements alcoyles qu'elles contiennent : $(CH^3)^2.CO$ *diméthylcétone*; $CH^3.CO.C^3H^7$ *méthylpropylcétone*, etc.

Modes de formation.

108. A part la formation par oxydation des alcools, il existe encore quelques modes de formation communs aux aldéhydes et aux cétones. Ainsi, elles prennent naissance :

1° Par la distillation sèche des sels des acides gras. Par exemple, quand on distille de l'acétate de chaux, il se forme de l'acétone :

$$\begin{array}{r} CH^3.CO \\ CH^3. \end{array}\left|\begin{array}{l} O \\ CO \quad O \end{array}\right\rangle Ca = CH^3.CO.CH^3 + CO^3Ca.$$

D'après les recherches de Senderens, la formation des cétones (dans le cas des acides acétique et propionique) marche parfaitement bien, lorsqu'on distille ces acides sur de l'alumine précipitée, chauffée à 400°.

Si l'on ajoute au sel de l'acide gras une quantité équivalente de formiate et qu'on distille, il se forme de l'aldéhyde :

$$\begin{array}{r} C^3H^7.CO \\ H \end{array}\left|\begin{array}{l} ONa \\ COONa \end{array}\right. = C^3H^7.\overset{O}{C}H + CO^3Na^2.$$

Enfin, par distillation d'un mélange de deux sels d'acides gras différents (pas de formiate), on obtient des cétones *mixtes :*

$$\begin{array}{r} CH^3.CO \\ C^2H^5. \end{array}\left|\begin{array}{l} ONa \\ CO\,ONa \end{array}\right. = CH^3.CO.C^2H^5 + CO^3Na^2.$$

On voit d'après ces modes de formation que les aldéhydes peuvent être regardées comme des cétones qui contiennent de l'hydrogène à la place du groupe alcoyle.

Dans les deux dernières réactions, on obtient aussi, à côté de l'aldéhyde ou de la cétone mixte, des cétones simples; par exemple, dans le cas formulé ci-dessus, de la diméthyl- et diéthylcétone.

2° Au moyen de composés dans lesquels deux atomes d'halogène sont fixés à un atome de carbone; on obtient alors les aldéhydes ou les cétones en chauffant ces composés en présence d'eau :

$$CH^3.CH\left|\begin{array}{l} Cl^2 + H^2 \end{array}\right| O = CH^3.CHO + 2HCl.$$

3° En faisant passer des vapeurs d'alcools primaires ou secondaires sur de la poudre de cuivre finement divisée (obtenue par réduction de CuO), à une température de 250° à 400°, ces alcools se scindent intégralement en hydrogène et en aldéhydes ou cétones (Sabatier et Senderens) :

$$C^nH^{2n+1}.OH = H^2 + C^nH^{2n}O.$$

4° Pour les cétones seules, il existe encore un autre mode de formation important, au moyen des chlorures d'acides et des zinc-alcoyles. En mettant ces corps en contact l'un de l'autre, on obtient d'abord un

produit d'addition. Ceci n'est possible que si la double liaison de l'oxygène passe à l'état de liaison simple :

$$C^nH^{2n+1}.C\begin{cases}O\\Cl\end{cases} + Zn\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} = C^nH^{2n+1}.C\begin{cases}OZnCH^3\\CH^3\\Cl\end{cases}.$$

Si on met ce produit d'addition au contact de l'eau, il se fait une cétone :

$$C^nH^{2n+1}.C\begin{cases}O\,\boxed{Zn\,\boxed{CH^3\quad H}\,O}\\CH^3\\\boxed{Cl\qquad H}\end{cases} + = C^nH^{2n+1}.CO.CH^3 + ZnO + CH^4 + HCl.$$

109. Les aldéhydes et les cétones ont quelques propriétés communes, basées sur *leur tendance à donner des produits d'addition.* L'oxygène étant fixé par une double liaison, il y a possibilité que la double liaison passe à l'état de liaison simple, ce qui fait qu'une liaison devient libre, tant au carbone qu'à l'oxygène.

Les éléments et les composés suivants peuvent s'additionner aux aldéhydes et aux cétones :

1° *Hydrogène.* On traite, pour cela, la solution aqueuse des aldéhydes ou des cétones par l'amalgame de sodium, ou on fait passer un mélange d'hydrogène et de vapeur d'aldéhyde (ou de cétone) sur du nickel finement divisé. Les aldéhydes donnent ainsi, bien entendu, des alcools primaires, les cétones des alcools secondaires (Sabatier et Senderens).

2° *Sulfite acide de sodium.* — En agitant les aldéhydes ou les cétones avec une solution très concentrée de ce sel, on obtient un produit d'addition sous forme d'une substance cristallisée.

La réaction s'écrit de la façon suivante :

$$C^2H^5.C\begin{cases}O\\H\end{cases} + NaHSO^3 = C^2H^5.C\begin{cases}OH\\H\\OSO^2Na\end{cases};$$

car, en traitant le produit d'addition par les acides étendus ou la soude, il redonne très facilement de l'aldéhyde ou de la cétone. Dans le cas des termes supérieurs, la régénération a lieu déjà rien qu'en dissolvant le produit d'addition dans l'eau. Cette façon de se comporter rend l'union directe du soufre et du carbone peu probable. Les sulfites acides — appelés souvent à tort *bisulfites* — sont très solubles dans l'eau, mais insolubles dans la solution fortement concentrée du sulfite acide lui-même.

L'addition de sulfite acide peut éventuellement rendre d'excellents

services pour la purification des aldéhydes ou des cétones, ou peut aussi servir à leur séparation dans des mélanges.

3° *Acide cyanhydrique.* Si l'on ajoute à une aldéhyde ou à une cétone de l'acide cyanhydrique anhydre et une goutte d'une solution alcaline aqueuse, par exemple de potasse, cyanure de potassium, etc., la combinaison se fait de la façon suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CO + HCN = \begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}.$$

Si l'on enlève ensuite le catalyseur par addition d'une trace d'acide, on pourra, par distillation dans le vide, obtenir facilement la « *cyanhydrine* » à l'état de pureté.

C'est une synthèse très importante, car les *oxynitriles* ainsi formés donnent par saponification des *oxyacides*.

110. Les aldéhydes et les cétones fixent les composés alcoylhalogénés du magnésium (**81**); décomposé par l'eau, ce produit d'addition donne un alcool secondaire ou tertiaire. Les équations suivantes reproduisent la marche de ces réactions :

$$\underset{\text{aldéhyde.}}{R.C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}} + R'MgI = \underset{\text{produit d'addition.}}{R.C\!<\!\!\begin{matrix} OMgI \\ R' \end{matrix}}$$

$$2R.C\!<\!\!\begin{matrix} OMgI \\ R' \end{matrix} + 2H^2O = \underset{\text{alcool secondaire.}}{2R.CHOH.R'} + MgI^2 + Mg(OH)^2.$$

$$\underset{\text{acétone.}}{(CH^3)^2.CO} + CH^3MgBr = \underset{\text{produit d'addition.}}{(CH^3)^2.C\!<\!\!\begin{matrix} OMgBr \\ CH^3 \end{matrix}}$$

$$2(CH^3)^2C\!<\!\!\begin{matrix} OMgBr \\ CH^3 \end{matrix} + 2H^2O = \underset{\text{triméthylcarbinol}}{2(CH^3)^3.COH} + MgBr^2 + Mg(OH)^2.$$

111. Les autres propriétés communes aux aldéhydes et aux cétones sont basées sur le fait que l'atome d'oxygène, fixé par double liaison, peut être éliminé de la molécule et remplacé par d'autres atomes ou groupements atomiques.

1° *Sous l'action de* PCl^5, l'atome d'oxygène est substitué par deux atomes de chlore.

2° L'*hydroxylamine*, H^2NOH, réagit de la façon suivante :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\,\boxed{O + H^2}\,NOH = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C = NOH + H^2O.$$

Les composés ainsi formés, appelés *oximes*, portent le nom d'*aldoximes*, quand ils dérivent des aldéhydes, celui de *cétoximes*, quand ils dérivent des cétones. Cette réaction est tout à fait générale pour les aldéhydes et les cétones. Les oximes sont des substances en partie solides, cristallisées, en partie liquides; elles possèdent des propriétés acides et basiques, c'est-à-dire qu'elles se combinent aussi bien avec les bases qu'avec les acides. En les traitant par des bases, l'hydrogène du groupe hydroxyle est remplacé par du métal; les acides s'y combinent de la même façon qu'à l'ammoniaque; par exemple :

$$(CH^3)^2C = NOH.HCl.$$

Lorsqu'on fait bouillir les oximes avec de l'acide chlorhydrique étendu, elles redonnent des aldéhydes ou des cétones et de l'hydroxylamine.

Voir au § **235** la démonstration de la structure indiquée ci-dessus. Par réduction énergique, les oximes passent à l'état d'amines primaires :

$$R^2.C{=}NOH + 4H = R^2.CHNH^2 + H^2O.$$

Les aldoximes, traitées par des déshydratants tels que l'anhydride acétique, donnent facilement les nitriles correspondants :

$$C^nH^{2n+1}.{=}CN\,\boxed{OH}\,\boxed{H} = C^nH^{2n+1}.C{\equiv}N.$$

Les molécules des cétoximes subissent souvent une migration atomique tout à fait particulière; ce phénomène a été nommé, d'après son auteur, la *transposition de* Beckmann. Il se produit, par exemple, sous l'influence du chlorure d'acétyle. On peut le formuler ainsi :

$$\begin{matrix} R.C.R' \\ \| \\ NOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} RC.OH \\ \| \\ NR' \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.C:O \\ | \\ NHR' \end{matrix}$$

Autrement dit, cela signifie que la cétoxime devient une amide substituée à l'azote.

Les aldéhydes et les cétones donnent avec un composé aromatique, qui porte le nom de *phénylhydrazine*, une réaction tout à fait analogue

à celle de l'hydroxylamine; la phénylhydrazine a — nous le démontrerons plus loin (**300**) — la constitution suivante : $C^6H^5.NH.NH^2$.

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C\boxed{O+H^2}N.NHC^6H^5 = \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>C{=}N.NHC^6H^5 + H^2O.$$

Ces composés, appelés *hydrazones*, sont des substances, tantôt parfaitement cristallisées, tantôt liquides. Chauffées avec de l'acide chlorhydrique, elles fixent de l'eau et se scindent en leurs composants. La phénylhydrazine et l'hydroxylamine constituent des moyens précieux pour caractériser la présence d'un groupement carbonyle dans un composé. Car elles ne réagissent qu'avec des corps qui contiennent ce groupement.

La structure des phénylhydrazones se reconnaît, d'une part, au fait qu'une phénylhydrazine, dans laquelle l'hydrogène du groupe imido (NH) est substitué par un groupement alcoyle, réagit avec les aldéhydes et avec les cétones de la même façon que la phénylhydrazine non substituée; d'autre part, seules les phénylhydrazines contenant encore un groupe amido NH^2 non substitué peuvent former des hydrazones. Ceci exclut, par conséquent, la constitution $R^2.C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown N-C^6H^5\end{matrix}$.

Aldéhydes.

112. A côté des propriétés communes aux aldéhydes et aux cétones indiquées précédemment, les aldéhydes possèdent encore les propriétés particulières suivantes :

1° Addition d'ammoniaque avec formation d'*aldéhydes-ammoniaques :*

$$CH^3.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + NH^3 = C^2NH^4ONH^3.$$

aldéhyde-ammoniaque.

Ce composé se dépose sous forme de cristaux blancs, lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque sec dans une solution éthérée d'acétaldéhyde, ou lorsqu'on mêle prudemment de l'ammoniaque liquide avec l'aldéhyde. Les acides scindent les aldéhydes-ammoniaques en leurs composants; mais au moyen des alcalis, il n'est plus possible d'en séparer l'aldéhyde.

Ainsi que l'a constaté Delépine, la formule moléculaire de l'acétaldéhyde-ammoniaque possède, à la température ordinaire, une valeur trois fois plus

grande que la formule empirique. Sur l'acide sulfurique, ce corps perd facilement de l'eau et se transforme en

$$(CH^3.CHNH)^3,$$

c'est-à-dire en une éthylidène-imine polymère. — L'aldéhyde-ammoniaque est extrêmement soluble dans l'eau.

2° Combinaison avec les alcools. Les aldéhydes sont susceptibles de se combiner à deux molécules d'alcool, avec élimination d'eau; par exemple :

$$CH^3C\begin{cases} H \\ O \end{cases} + \begin{cases} H \\ H \end{cases}\begin{matrix} OC^2H^5 \\ OC^2H^5 \end{matrix} \rightleftharpoons CH^3.C\begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ H \quad \diagdown OC^2H^5 \end{matrix} + H^2O.$$

acétal.

Ces composés portent le nom d'*acétals*. On les obtient facilement en mélangeant une aldéhyde avec de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique à 1 pour cent. Or, cette réaction n'est pas complète; elle est limitée par la réaction inverse; car, sous l'action de l'eau, les acétals sont de nouveau scindés en aldéhyde et alcool. La formation ainsi que la décomposition des acétals se trouvent notablement activées par la présence d'une trace d'acide minéral fort, qui agit donc aussi dans ce cas (comme dans le cas de l'éthérification, **100**) comme catalyseur énergique. Les acétals sont des liquides incolores, à odeur agréable; ils distillent sans décomposition et ne sont pas attaquables par les alcalis; mais ils se scindent avec facilité en aldéhyde et alcool, lorsqu'on les fait bouillir avec les acides. Cette dernière propriété justifie encore la constitution indiquée ci-dessus, d'après laquelle les radicaux alcooliques sont fixés par de l'oxygène au radical aldéhydique; car les liaisons avec le carbone ne sont généralement pas rompues de cette façon.

3° Addition d'anhydrides d'acides; par exemple :

$$CH^3.C\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} + O(COCH^3)^2 = CH^3.CH\begin{matrix} \diagup OCOCH^3 \\ \diagdown OCOCH^3 \end{matrix}.$$

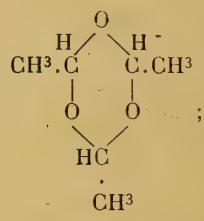
Ces composés, qui ressemblent aux acétals, sont scindés en acide et aldéhyde déjà sous l'action de l'eau, et plus facilement encore sous l'action des alcalis.

113. De plus, les aldéhydes présentent cette particularité que leurs molécules se combinent entre elles. Ceci peut se produire de deux manières. Si l'on ajoute à l'acétaldéhyde, $CH^3.CHO$, liquide bouillant à 22°, quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, on remarque que le

liquide s'échauffe et souvent même commence à bouillir d'une façon extrêmement violente. Une fois la réaction terminée, on a un liquide qui est incolore comme le liquide primitif, mais qui bout environ 100° plus haut, son point d'ébullition étant de 124°. La formule empirique de ce nouveau corps est la même que celle de l'aldéhyde, c'est-à-dire C^2H^4O; mais sa densité de vapeur est trois fois plus grande, de sorte que la formule moléculaire est $C^6H^{12}O^3$.

Ce composé, appelé *paraldéhyde*, redonne facilement l'aldéhyde ordinaire lorsqu'on le distille en présence d'acide sulfurique étendu.

L'hypothèse d'une liaison de carbone entre trois molécules d'aldéhyde, qui se seraient combinées pour donner de la paraldéhyde, est donc peu probable, tandis que l'hypothèse d'une liaison au moyen d'atomes d'oxygène rend compte de la facilité avec laquelle les molécules se scindent. Le sodium n'attaque pas la paraldéhyde; il ne peut donc y exister de groupes hydroxyles; de même, les propriétés caractéristiques des aldéhydes ont disparu. Il en résulte que la paraldéhyde ne doit plus contenir le groupe $-C\overset{O}{H}$. La formule de constitution suivante rend parfaitement compte de ces propriétés :



L'enchaînement de deux ou plusieurs molécules d'un corps, de façon à ce que ce corps puisse être régénéré, porte le nom de *polymérisation*.

114. Les molécules d'aldéhyde se combinent d'une toute autre façon lorsqu'on ajoute de la potasse à l'aldéhyde. Si l'on chauffe une solution aqueuse d'acétaldéhyde avec de l'alcali concentré, la liqueur se colore et, après quelque temps, il se fait un dépôt de masses amorphes, orangées; l'aldéhyde est transformée en matière *résineuse*. Cette substance orangée porte le nom de *résine d'aldéhyde*. Mais, si l'on ajoute à l'aldéhyde un peu d'alcali étendu (ou de l'acétate de sodium, du chlorure de zinc, etc.), il se forme aussi dans ce cas un corps ayant la même composition empirique que l'aldéhyde, mais de formule moléculaire double, c'est-à-dire $C^4H^8O^2$. Ce composé porte le nom d'*aldol;* il constitue un liquide qui peut être distillé sous pression réduite et qui se polymérise facilement. L'aldol possède les propriétés d'une aldéhyde; il peut, par exemple, être oxydé en acide à

même nombre d'atomes de carbone. L'examen de l'acide, qui prend naissance par oxydation et répond à la formule $C^4H^8O^3$, montre que c'est de l'acide oxybutyrique-n, c'est-à-dire un acide butyrique-n, dans lequel l'un des atomes d'hydrogène de l'alcoyle est remplacé par un hydroxyle; on peut le transformer en acide butyrique. Or, dans l'acide butyrique, on a une chaîne de quatre atomes de carbone; aussi doit-on admettre qu'il en est de même pour l'aldol. Dans ce cas, la combinaison des molécules aldéhydiques a donc été réalisée par la liaison de carbone. Ceci se trouve confirmé par le fait que l'aldol ne peut plus régénérer l'aldéhyde. La combinaison des molécules aldéhydiques en aldol peut être représentée par la formule suivante, qui exprime en même temps les propriétés de l'aldol :

$$CH^3.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + HCH^2.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} = CH^3.C\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\text{——}CH^2C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}.$$

acétaldéhyde acétaldéhyde aldol

A côté de ce mode de combinaison que nous venons d'indiquer (migration d'un des atomes H de l'une des molécules aldéhydiques vers l'autre), on peut encore se représenter la formation de l'aldol de telle façon, qu'une molécule d'aldéhyde se combine avec une molécule d'eau et qu'ensuite il y a élimination d'eau entre ce produit d'addition et une seconde molécule d'aldéhyde :

$$CH^3.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + H^2O \longrightarrow CH^3.C\begin{matrix}H\\OH\\OH\end{matrix} + HCH^2.COH \longrightarrow CH^3.C\begin{matrix}H\\OH\\CH^2.CHO\end{matrix} + H^2O.$$

produit d'addition. aldol.

L'hypothèse d'une pareille addition d'eau, suivie d'une élimination d'eau à un autre endroit, peut éventuellement rendre des services dans l'explication des réactions. Dans quelques cas, on a même pu démontrer qu'elle se réalisait.

L'aldol est en même temps alcool et aldéhyde; de là son nom d'*ald(éhyde-alcô)ol.*

On appelle *condensation*, la combinaison des molécules par une liaison de carbone, dans laquelle, comme dans le cas de la formation des aldols, les composants ne peuvent être régénérés.

La résine d'aldéhyde doit probablement être considérée comme un produit de la condensation continue de molécules d'aldol; or, ce produit s'obtient par élimination d'eau, de même que l'aldol lui-même perd facilement une molécule d'eau, lorsqu'on le chauffe, et passe à l'état d'aldéhyde crotonique :

$$CH^3.CHOH.CH^2.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} - H^2O = CH^3.CH{=}CH.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}.$$

aldol. aldéhyde crotonique.

La condensation des aldéhydes supérieures se fait toujours de telle façon, que l'une des deux molécules d'aldéhyde qui entre en réaction, cède de l'hydrogène qui était fixé à l'atome C voisin du groupement aldéhydique, à l'oxygène aldéhydique de l'autre molécule, et transforme celui-ci en OH, en même temps que les valences C devenues libres se saturent mutuellement :

$$C^nH^{2n+1}\underset{\underset{O}{C^{H}}}{CH^2} + \overset{H}{O}C.C^mH^{2m+1} = C^nH^{2n+1}\underset{\underset{O}{C^{H}}}{CH}.CHOH.C^mH^{2m+1}$$

Lorsque les aldéhydes ne contiennent pas de groupe CH^2 ou CH directement fixé à C^{H}_{O}, les alcalis ne se transforment pas en résines. Voir §§ **112** et **305**.

Voici une recherche intéressante concernant le mécanisme d'*oxydation des aldéhydes* en acides. Alors qu'autrefois on admettait que l'aldéhyde fixait directement un atome d'oxygène, $R.CHO + O = R.COOH$, on a démontré que la formation d'acide avait lieu par fixation d'eau à l'aldéhyde, suivie de perte d'hydrogène et oxydation de ce produit d'addition en eau :

$$R.CHO + H^2O = R.CH(OH)^2; \quad R.CH(OH)^2 = R.COOH + H^2; \quad H^2 + O = H^2O.$$

En agitant une solution aqueuse d'aldéhyde avec du noir de palladium, en vase clos, il se forme l'acide correspondant et de l'hydrure de palladium. Si maintenant on laisse pénétrer de l'air (ou ajoute un oxydant), l'hydrogène fixé au métal sera oxydé et la formation d'acide pourra aller plus loin. Cette dernière exige bien la présence d'eau, ainsi qu'il résulte du fait que l'acétaldéhyde anhydre ne réagit pas du tout sur l'oxyde d'argent sec, alors qu'en présence d'eau il y a oxydation énergique instantanée.

Par des essais analogues, on a démontré que la formation d'aldéhyde à partir d'un alcool primaire reposait également sur une déshydratation du groupe CH^2O.

Réactions des aldéhydes.

115. Les principales réactions des aldéhydes sont : 1° la formation de résine d'aldéhyde au moyen des alcalis ; 2° la réduction d'une solution ammoniacale d'argent par les aldéhydes ; pour cela, on ajoute à une solution d'azotate d'argent de la potasse, puis tout doucement de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité soit dissous. Si l'on additionne la solution aqueuse, étendue d'aldéhyde, d'une petite quantité de cette liqueur et que l'on chauffe, il se précipite de l'argent métallique, qui se dépose sur la paroi du tube à essai en formant un superbe miroir métallique ; 3° si l'on ajoute de l'aldéhyde à une solution de fuchsine décolorée par l'acide sulfureux, celle-ci reprend sa coloration rouge, vraisemblablement grâce à la formation d'un produit de condensation.

Formaldéhyde, $HC\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$.

116. Nous avons vu que l'acide formique possède quelques propriétés qui ne se retrouvent pas chez les autres acides gras. La formaldéhyde est un exemple frappant de ce phénomène, qui consiste en ce que le premier terme d'une série homologue présente des propriétés particulières, différentes de celles des termes supérieurs.

La formaldéhyde prend naissance par oxydation de l'alcool méthylique, lorsqu'on fait passer les vapeurs de cet alcool, mélangées à de l'air, sur une spirale de cuivre chauffée. Celle-ci est ainsi portée au rouge et conserve cet état même après qu'on a retiré la flamme, à condition que le courant gazeux traverse avec une vitesse suffisante le tube de verre contenant la spirale. La formaldéhyde qui prend naissance est recueillie dans de l'eau, qui la dissout très facilement.

La formaldéhyde se forme encore dans la combustion incomplète d'un grand nombre de substances organiques, telles que le bois, la tourbe, etc., et parvient de cette façon aussi dans l'air atmosphérique. La formaldéhyde prend encore naissance par l'action de l'ozone sur le méthane.

A la température ordinaire, elle est gazeuse et a une odeur fortement piquante; elle peut être liquéfiée au moyen du mélange réfrigérant anhydride carboniqne solide et éther; point d'ébullition — 20°. A cette température, elle commence aussi déjà à se polymériser; à température plus élevée, cette transformation est accompagnée d'une violente réaction. En abandonnant la solution aqueuse à l'évaporation sur l'acide sulfurique concentré, le gaz ne se dégage que partiellement; une autre partie se polymérise et reste à l'état de masse cristalline blanche. Le poids moléculaire de cette modification polymérique (qui a reçu le nom d'*oxyméthylène*) n'est pas encore connu; chauffée, elle redonne de l'aldéhyde formique; ceci prouve qu'on a réellement affaire à un polymère. Avec l'ammoniaque, la formaldéhyde ne donne pas d'aldéhyde-ammoniaque, mais une combinaison compliquée $C^6H^{12}N^4$, l'*hexaméthylène-tétramine;* c'est une base cristallisée, connue comme médicament sous le nom d'*urotropine*. Elle est très hygroscopique. Avec l'aniline, la formaldéhyde donne un produit de condensation caractéristique, qui peut aussi servir à la reconnaître (**287**). Traitée par la potasse, la formaldéhyde ne se transforme pas en résine, mais donne de l'alcool méthylique et de l'acide formique :

$$CH^2O + H^2O = CH^3OH + HCOOH.$$

En ajoutant à une solution de formaldéhyde à 15 0/0 un volume égal de

lessive de soude et un peu d'oxyde de cuivre, il se forme de l'acide formique avec dégagement d'hydrogène :

$$HCHO + H^2O = HCOOH + H^2.$$

L'*oxime de la formaldéhyde* se polymérise aussi avec facilité. La formaldéhyde et ses dérivés ont donc une tendance beaucoup plus grande à se polymériser que les autres aldéhydes.

On trouve dans le commerce, sous le nom de *formol* ou *formaline*, une solution aqueuse de formaldéhyde, généralement à 40 pour cent. Elle consiste en un mélange de formaldéhyde elle-même et de son polymère dans une proportion qui varie avec la concentration de la solution. On l'emploie comme désinfectant d'appartements et à la conservation des préparations anatomiques. Le formol sert aussi au durcissement de ces dernières. Il possède la curieuse propriété de transformer l'albumine en une masse élastique, insoluble dans l'eau. Si l'on plonge, par exemple, le jaune d'un œuf de poule dans du formol, il se trouvera ainsi transformé au bout d'une demi-heure; la matière cérébrale prend la consistance du caoutchouc ; la gélatine devient une masse cassante, transparente et inodore, qui se laisse finement pulvériser.

Voir au § **206** ce qui concerne la condensation de la formaldéhyde.

Pour déterminer la richesse d'une solution de formol en formaldéhyde, on l'additionne d'un excès de soude deux fois normal, puis d'eau oxygénée ; la formaldéhyde est ainsi transformée quantitativement en acide formique. En titrant l'excès de soude caustique libre, on trouve la quantité de formaldéhyde, 1 mol. d'aldéhyde donnant 1 mol. d'acide.

Acétaldéhyde, $CH^3.C\overset{H}{O}$ (Aldéhyde éthylique).

117. L'acétaldéhyde est le type des aldéhydes de cette série et possède les propriétés générales indiquées pour les aldéhydes. L'acétaldéhyde se prépare par oxydation de l'alcool éthylique au moyen du bichromate de potassium et de l'acide sulfurique. C'est un liquide à odeur désagréable. Point d'ébullition 22°; point de fusion — 118.45°.

Elle se polymérise facilement (**113**) en paraldéhyde $C^6H^{12}O^3$ ou en *métaldéhyde* dont le poids moléculaire exact n'est pas connu; elle répond probablement à la formule $(C^2H^4O)^4$ ou est un polymère supérieur, ainsi qu'il résulte des déterminations cryoscopiques. La métaldéhyde est solide et cristallise en belles aiguilles, sublimables à 150°. Aucun des deux

composés ne donne les réactions des aldéhydes; ainsi, avec les alcalis ils ne fournissent pas de résines.

Les rapports entre les trois composés acétaldéhyde, paraldéhyde et métaldéhyde ne sont pas encore établis définitivement; cependant on connaît les faits suivants : La paraldéhyde prend naissance à partir de l'aldéhyde sous l'influence de différents catalyseurs, par exemple : l'acide sulfurique, à température ordinaire ou élevée. Mais, dans ces conditions, il se forme aussi des traces de métaldéhyde. On obtient la métaldéhyde en refroidissant fortement aussitôt après l'addition d'un catalyseur. Le composé cristallise ainsi en belles aiguilles. Or, dans ces conditions, il se forme aussi de la paraldéhyde. La métaldéhyde disparaît de nouveau sous l'influence d'un catalyseur, lorsque la température s'élève; il se forme de l'aldéhyde et de la paraldéhyde. Toutefois, on n'a pas constaté de passage direct de la métaldéhyde en paraldéhyde. Cette première est sans doute d'abord complètement dépolymérisée en aldéhyde, qui, ensuite, se trouve retransformée en paraldéhyde, c'est-à-dire qu'on a les équilibres :

$$\text{acétaldéhyde} \rightleftharpoons \text{paraldéhyde et acétaldéhyde} \rightleftharpoons \text{métaldéhyde.}$$

Si l'on additionne d'une trace d'acide sulfurique l'aldéhyde refroidie dans de la glace on obtient de la métaldéhyde. En ajoutant une plus grande quantité d'acide sulfurique, la métaldéhyde redisparaît et il se forme de la paraldéhyde. Aussi sous l'action du chlorure de calcium, catalyseur bien plus faible, on obtient de la métaldéhyde, alors qu'il ne se forme que des traces de paraldéhyde. L'équilibre s'établit donc bien plus facilement entre l'acétaldéhyde et la métaldéhyde qu'entre l'acétaldéhyde et la paraldéhyde. Suivant les conditions (la température jouant un grand rôle), ce sera soit la paraldéhyde, soit la métaldéhyde qui prédominera dans le système ternaire :

$$\text{paraldéhyde} \rightleftharpoons \text{acétaldéhyde} \rightleftharpoons \text{métaldéhyde.}$$

Au point de vue pratique il en résulte ceci : Si l'on veut transformer l'acétaldéhyde en paraldéhyde, on ajoute un peu d'acide sulfurique. Une fois que la réaction s'est faite, on neutralise exactement l'acide; le catalyseur étant devenu inactif, il est facile alors de séparer par distillation l'acétaldéhyde de la paraldéhyde. Si, inversement, l'on veut préparer l'acétaldéhyde en partant de la paraldéhyde, on ajoute un peu d'acide sulfurique et distille au bain-marie.

L'acétaldéhyde formée passe à la distillation; mais l'équilibre se trouve ainsi rompu. Le catalyseur scinde de nouveau de la paraldéhyde; l'aldéhyde distille, et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout soit transformé en aldéhyde.

Pour préparer la métaldéhyde, on refroidit fortement l'acétaldéhyde et ajoute de l'acide sulfurique étendu. La métaldéhyde cristallise et est recueillie par filtration. La retransformation en acétaldéhyde s'effectue exactement comme dans le cas de la paraldéhyde.

Cétones.

118. Nous avons déjà donné les propriétés générales des cétones. Le premier terme de cette série ne peut contenir moins de trois atomes C. La formule générale des cétones est : R.CO.R'.

L'expérience a appris que par oxydation la molécule se scindait toujours au groupe carbonyle (**106**), c'est-à-dire que l'oxydation s'attaque là où il existe déjà de l'oxygène (**49**). Mais le dédoublement peut s'effectuer dans deux sens différents.

$$R. \mid CO.R' \quad \text{ou} \quad R.CO. \mid R'.$$

Ainsi, la méthylnonylcétone, $CH^3.\overset{I}{|}CO.\overset{II}{|}C^9H^{19}$, pourrait donner naissance à de l'acide formique, CH^2O^2, et à de l'acide caprique, $C^{10}H^{20}O^2$, ou à de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$, et à de l'acide pélargonique, $C^9H^{18}O^2$, selon que le dédoublement se fait à la ligne I ou II, c'est-à-dire selon que R ou R' reste fixé à l'atome C du carbonyle. En réalité, l'oxydation se fait de telle façon, que le dédoublement a lieu dans les *deux sens*, de sorte qu'en général on obtient ainsi quatre acides, dont deux, toutefois, peuvent être identiques; ainsi, en oxydant la méthyléthylcétone, $CH^3.CO.C^2H^5$, l'un des dédoublements donne de l'*acide acétique et de l'acide acétique*, l'autre de l'acide formique et de l'acide propionique. Dans la plupart des cas, cependant, l'un des dédoublements prédomine ; c'est celui où le carbonyle reste fixé au plus petit radical alcoolique. L'oxydation des cétones fournit donc le moyen de déterminer la position du groupe carbonyle.

Les cétones se distinguent encore des aldéhydes par leur manière de se comporter vis-à-vis de l'ammoniaque. Cette réaction a été soigneusement étudiée pour le premier terme de cette série, l'acétone. Elles donnent avec l'ammoniaque, par élimination d'eau, des combinaisons compliquées, les *acétonamines;* par exemple, la *diacétonamine* $C^6H^{13}NO$ (ainsi formée : $2C^3H^6O + NH^3 - H^2O$), la *triacétonamine* $C^9H^{17}NO$ (ainsi formée : $3C^3H^6O + NH^3 - 2H^2O$), etc.

Les cétones ne sont pas susceptibles de se polymériser; par contre, elles se condensent facilement.

Acétone, $CH^3.CO.CH^3$ (Diméthylcétone).

119. Généralement, on extrait l'acétone de l'esprit de bois brut (**46**), ou par distillation sèche de l'acétate de chaux. C'est un liquide incolore, à

odeur empyreumatique ; point d'ébullition 56.3°, point de fusion — 93.9°, poids spécifique 0.812 à 0°. Il constitue un excellent dissolvant d'un grand nombre de composés organiques et est miscible à l'eau en toutes proportions. Par réduction, il donne de l'alcool isopropylique. Son oxime est solide et cristallisée ; elle fond à 69°.

Le *sulfonal*, composé important en thérapeutique en tant que soporifique, se prépare de la façon suivante en partant de l'acétone : L'acétone se combine, en présence d'acide chlorhydrique, à l'éthylmercaptan, avec élimination d'eau :

$$(CH^3)^2CO + 2HSC^2H^5 = (CH^3)^2C(SC^2H^5)^2 + H^2O.$$

diméthyl-diéthylmercaptol.

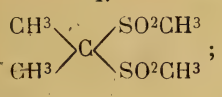
En oxydant par le permanganate de potassium, les deux atomes S de ce composé passent à l'état de deux groupes SO^2 ; il se forme ainsi :

$$(CH^3)^2C(SO^2C^2H^5)^2,$$

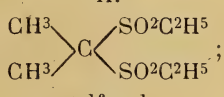
le *diéthylsulfone-diméthylméthane* ou sulfonal. Il cristallise en prismes incolores et est difficilement soluble dans l'eau. Point de fusion 126°.

L'action narcotique du sulfonal doit être attribuée aux groupes éthyle qu'il renferme. Ainsi le diméthylsulfone-diméthylméthane (I) est inactif ; mais au fur et à mesure que l'on remplace dans ce composé les groupes méthyle par des groupes éthyle, l'action augmente pour atteindre le maximum dans le trétonal (IV) :

I.

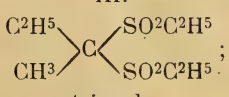


II.



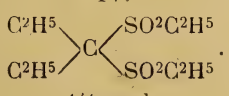
sulfonal.

III.



trional.

IV.



tétronal.

Voyez aussi § 270.

HYDROCARBURES NON SATURÉS.

I. — Alcoylènes ou Oléfines C^nH^{2n}.

Modes de formation.

120. Les oléfines prennent naissance : 1° Dans la distillation sèche d'un grand nombre de combinaisons complexes du carbone. Ainsi s'explique leur présence dans le gaz d'éclairage (4-5 pour cent).

2° Au moyen des alcools $C^nH^{2n+2}O$, par élimination d'eau :

$$C^5H^{11}OH = C^5H^{10} + H^2O.$$

Pour cela, il suffit (dans le cas des alcools tertiaires) de les chauffer; quant aux autres alcools, il faut les chauffer en présence de déshydratants, tels que l'acide sulfurique concentré, le chlorure de zinc anhydre, etc. Les alcools secondaires et tertiaires perdent donc plus facilement de l'eau que les alcools primaires.

3° Par élimination d'acide halogéné dans les alcoyl-halogènes, principalement dans les iodures. Ceci se fait en les chauffant avec de la potasse alcoolique (solution d'hydrate de potasse dans l'alcool) :

$$C^nH^{2n+1}I + KOC^{12}H^5 = C^nH^{2n} + KI + C^2H^5OH.$$

En même temps, il y a formation d'éther (**62**) :

$$C^nH^{2n+1}I + KOC^2H^5 = C^nH^{2n+1}.OC^2H^5 + KI,$$

du moins chez les alcools primaires; chez les alcools secondaires et tertiaires il ne se forme que des hydrocarbures non saturés.

Tableau d'ensemble des oléfines.

NOM	FORMULE	POINT d'ébullition	NOM	FORMULE	POINT d'ébullition
Ethylène. . . .	C^2H^4	—103°	Heptylène . . .	C^7H^{14}	98°
Propylène . . .	C^3H^6	— 48	Octylène	C^8H^{16}	124
Butylène-*n* . . .	C^4H^8	— 5	Nonylène. . . .	C^9H^{18}	153
Amylène-*n* . . .	C^5H^{10}	+ 39	Décylène	$C^{10}H^{20}$	172
Hexylène. . . .	C^6H^{12}	68	Undécylène. . .	$C^{11}H^{22}$	195

Ainsi qu'il résulte de ce tableau, les noms des termes de cette série sont formés en remplaçant la terminaison « ane » des hydrocarbures saturés par la terminaison « ylène ». Les hydrocarbures de cette série sont désignés par le nom général d'*oléfines*.

Pour indiquer la position de la double liaison, on donne souvent aux alcoylènes le nom d'éthylènes substitués; ainsi $CH^3.CH : CH.CH^3$ est désigné par le nom de *diméthyléthylène symétrique*, $(CH^3)^2.C : CH^2$ par celui de *diméthyléthylène asymétrique*.

Propriétés des oléfines.

121. Si nous jetons un coup d'œil sur le tableau ci-dessus, nous voyons que les termes inférieurs de cette série homologue sont gazeux; ils sont un peu solubles dans l'eau. Les termes moyens qui sont liquides et

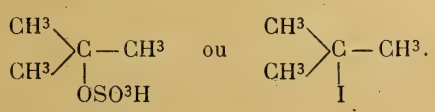
les termes supérieurs qui sont solides ne sont pas solubles dans l'eau, mais dans l'alcool et dans l'éther. Le poids spécifique (au point de fusion) est 0.63 pour les termes inférieurs et s'élève avec le nombre croissant des atomes de carbone jusqu'aux environs de 0.79; il n'est que peu supérieur à celui des hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2} correspondants; quant à l'indice de réfraction, voyez § **127**.

Parmi les propriétés chimiques, c'est avant tout leur tendance à donner des produits d'addition qui est très marquée; aussi désigne-t-on les oléfines sous le nom de composés *non saturés*.

Parmi les corps qui sont additionnés avec grande facilité par les alcoylènes (et en général par les corps à double liaison), il faut citer en premier lieu les halogènes, et en particulier le brome. Cette addition de brome sert de *réactif pour la double liaison*. En agitant un corps qui contient une double liaison avec de l'eau de brome, celle-ci est décolorée. Un autre réactif de la double liaison consiste à agiter avec une solution étendue de permanganate de potasse et de carbonate de soude. Lorsqu'on a affaire à une liaison multiple de carbone, la coloration violette du permanganate disparaît aussitôt et il se fait un précipité floconneux rouge-brun d'hydrate de peroxyde de manganèse. Cette réaction ne peut évidemment pas être employée dans ce but, lorsqu'on a affaire à des corps qui, tels que les aldéhydes, donnent de toute façon cette réaction, mais seulement dans le cas des corps qui n'appartiennent pas à une pareille classe, comme les hydrocarbures, les acides non saturés, etc.

Parmi les acides halogénés, c'est surtout l'acide iodhydrique qui est fixé avec grande facilité; il se forme ainsi des alcoylhalogènes.

L'acide sulfurique concentré est fixé avec formation d'acide alcoylsulfurique (dans certains cas, il faut employer l'acide fumant). On a remarqué dans cette réaction d'addition, comme dans celle de l'acide halogéné, que le radical acide se fixe généralement sur l'atome de carbone de la double liaison qui est le moins riche en hydrogène. Ainsi, si l'on traite l'isobutylène, $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C : CH^2$, par l'acide sulfurique ou l'acide iodhydrique, il se forme :



Ce fait peut aussi s'exprimer de cette façon, que dans les réactions d'addition les groupes méthyle ont une tendance à se multiplier dans la molécule.

L'acide hypochloreux ClOH peut aussi être fixé. On obtient ainsi des dérivés chlorés des alcools :

$$CH^2 = CH^2 + ClOH = CH^2Cl.CH^2OH.$$

glycolchlorhydrine.

L'hydrogène également est additionné facilement. Sous l'action catalytique du noir de platine ou du palladium colloïdal.

122. Les alcoylènes peuvent aussi s'additionner entre eux, c'est-à-dire donner lieu à des condensations. Ainsi, avec le butylène et l'amylène, la réaction a lieu sous l'influence de l'acide sulfurique moyennement étendu. (L'éthylène ne se prête pas à la condensation). On peut considérer cette condensation comme une addition primaire d'acide sulfurique, suivie de l'action d'une second molécule d'alcoylène sur l'acide alcoyl-sulfurique d'abord formé :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>C : CH^2 \quad \text{donne} \quad (CH^3)^2C - CH^3$$

$$\boxed{OSO^3H + H}\ HC : C(CH^3)^2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH^3)^2.C - CH^3$$

$$HC = C(CH^3)^2.$$

L'éthylène ne se laisse pas condenser de cette façon; mais les rayons ultraviolets le transforment en une masse cireuse. Sous l'action de $AlCl^3$ à 275° et sous une pression de 70 atmosphères, il fournit également un mélange complexe d'hydrocarbures saturés et non saturés.

Le terme le plus simple de cette série, le *méthylène*, CH^2, n'a pu être isolé jusqu'à présent. On a essayé, entre autres, de le préparer au moyen du chlorure de méthyle, par élimination de HCl. Mais on a obtenu ainsi de l'éthylène au lieu du méthylène, c'est-à-dire que deux groupes CH^2 s'étaient combinés pour former une molécule.

Éthylène.

123. Ce gaz s'obtient généralement en chauffant un mélange d'alcool éthylique et d'acide sulfurique. Il se forme d'abord de l'acide éthylsulfurique (**60**) qui, sous l'action d'une température plus élevée, se dédouble en éthylène et acide sulfurique :

$$C^2H^5SO^4H = C^2H^4 + SO^4H^2.$$

Tandis que dans la formation des éthers on ne laisse pas la température dépasser 140° et qu'on verse continuellement de l'alcool frais, on élève dans ce cas la température sans nouvelle addition d'alcool. Cette élévation de température produit une carbonisation partielle, qui donne lieu à un dégagement de SO^2 et de CO^2, dont il faut débarrasser le gaz éthylène en le faisant barboter dans une solution d'alcali étendue.

Lorsqu'on mélange de l'acide sulfurique avec de l'alcool, on ajoute généralement du sable dans le vase à réaction. Autrefois, on croyait que ceci avait pour but d'éviter l'effervescence de la masse, mais Senderens a montré que le sable activait l'action catalytique, la réaction ayant lieu ainsi à température plus basse et avec dégagement gazeux plus vif. Plus active encore est l'addition d'un peu de sulfate d'alumine anhydre (5 gr. pour 100 cm^3 de mélange); même en chauffant le liquide, il ne se produit pas d'effervescence dans ces conditions.

On obtient un produit plus pur par la méthode de Senderens, c'est-à-dire en faisant passer de la vapeur d'alcool éthylique sur des boules d'argile chauffées entre 300 et 400°. Dans ce cas, l'alcool se dédouble complètement en eau et en éthylène. Si l'on fait passer de la vapeur d'éther sur de l'alumine chauffée à 400°, la réaction, qui donne de l'eau et de l'éhylène, est aussi très complète. On peut encore préparer l'éthylène, en partant du bromure d'éthylène, $C^2H^4Br^2$; on le traite par du zinc cuivré (couple Gladstone-Tribe), qui enlève avec facilité les deux atomes de brome.

L'éthylène est doué d'une odeur particulière, un peu douceâtre, et brûle avec flamme éclairante. En le faisant passer dans de l'eau de brome, il se forme rapidement du bromure d'éthylène. Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré l'absorbe facilement vers 170°, en formant l'acide éthylsulfurique.

Sabatier a constaté qu'en faisant passer un mélange d'hydrogène et d'éthylène, vers 300°, sur du nickel divisé, il se fait une transformation quantitative en éthane.

Amylènes.

124. On obtient industriellement un mélange de différents amylènes isomères contenant aussi du pentane, lorsqu'on chauffe de l'huile de fusel (**47**) en présence de chlorure de zinc.

Les amylènes isomères peuvent être séparés par deux méthodes qui peuvent être employées dans le même but dans d'autres cas. L'une de ces méthodes est basée sur le fait, que quelques-uns des isomères inférieur

se dissolvent, à basse température, dans un mélange à volumes égaux d'eau et d'acide sulfurique concentré, avec formation d'acide amylsulfurique, tandis que d'autres isomères n'ont pas cette propriété. Mais une partie des amylènes se transforme, par ce traitement, en produits de condensation (*diamylène*, *triamylène*). L'autre méthode est basée sur la grande différence de vitesse, avec laquelle les amylènes isomères fixent de l'acide iodhydrique.

Considérations sur la nature de l'état non saturé.

125. Nous avons admis jusqu'à présent qu'il existe une double liaison de carbone dans les alcoylènes. Or, cette hypothèse est tout à fait arbitraire. Pour ce qui concerne la liaison des atomes de carbone dans les composés non saturés, on peut partir de différentes hypothèses, parm lesquelles il s'agit d'en choisir une.

Voici les possibilités théoriques :

1° On peut *admettre l'existence d'atomes de carbone di- ou trivalents;* par exemple dans un composé C^3H^6 :

$$CH^3-\overset{II}{C}-CH^3 \quad \text{ou} \quad \overset{III}{CH^2}.\overset{III}{CH}.CH^3.$$

2° On peut *admettre l'existence d'unités de liaison libres* et distinguer de nouveau deux cas :

a) Plusieurs unités de liaison libres au même atome de carbone; par exemple C^3H^6 :

$$\begin{array}{c} CH^3.C.CH^3. \\ \diagup\diagdown \end{array}$$

b) Unités de liaison libres à des atomes de carbone différents :

$$\begin{array}{c} CH^2.CH.CH^3 \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \end{array}$$

3° *Double liaison de carbone* :

$$CH^3.CH=CH^2.$$

4° *Combinaison cyclique :*

$$\begin{array}{c} CH^2-CH^2. \\ \diagdown\;\;\diagup \\ CH^2 \end{array}$$

Tous les composés non saturés possèdent, ainsi que nous l'avons vu, la propriété de fixer avec facilité des atomes ou groupements atomiques et

de passer ainsi à l'état de composés saturés. Si on examine, d'une part, le genre des produits d'addition qui se forment ainsi, et, d'autre part, la façon dont prennent naissance les composés non saturés au moyen des composés saturés, par soustraction d'acide halogéné, etc., on est amené à pouvoir arrêter son choix sur l'une des quatre possibilités.

On remarquera tout d'abord qu'il est absolument indifférent pour le résultat de l'addition, que l'on admette qu'un atome de carbone soit divalent ou qu'il contienne deux unités de liaison libres. Ainsi, cela revient au même, que l'on attribue au *propylène* la constitution $CH^3\overset{II}{C}.CH^3$ ou $CH^3.\overset{\frown}{C.CH^3}$; dans les deux cas, on obtiendra, par addition de brome, le même corps $CH^3.CBr^2.CH^3$. De même, l'hypothèse de l'existence d'atomes de carbone trivalents conduira aux mêmes produits d'addition que l'hypothèse de l'existence d'unités de liaison libres dans des atomes de carbone différents. $\overset{III}{CH^2}—\overset{III}{CH^2}$, qui contient deux atomes C trivalents, et $\underset{|}{CH^2}—\underset{|}{CH^2}$, qui a des unités de liaison libres, donneront, les deux, par addition de brome, le composé $CH^2Br—CH^2Br$. On peut donc, en recherchant quels sont les cas possibles, faire coïncider provisoirement le premier cas avec le second.

Or, il est facile de démontrer que dans les composés non saturés l'addition ne se fait pas seulement sur un atome de carbone. S'il en était ainsi, le produit d'addition de l'éthylène, par exemple le chlorure d'éthylène, $C^2H^4Cl^2$, aurait comme constitution : $CH^3—CHCl^2$ et il faudrait attribuer à l'éthylène lui-même la formule $CH^3—CH$.

Le chlorure d'éthylène serait ainsi identique au produit de réaction de PCl^5 sur l'aldéhyde $CH^3.CHO$; car, si dans ce dernier on substitue l'atome d'oxygène par deux Cl, on obtient le composé $CH^3.CHCl^2$. Or, le produit d'addition du chlore à l'éthylène (le *chlorure d'éthylène*) et le composé $C^2H^4Cl^2$ (le *chlorure d'éthylidène*), obtenu au moyen de l'aldéhyde, sont des *corps différents*. De même le *chlorure de propylène*, $C^3H^6Cl^2$, que l'on obtient par addition de chlore au propylène, est différent des produits de réaction de PCl^5 sur l'acétone $CH^3CCl^2.CH^3$ (*chloracétol*), et sur l'aldéhyde propionique, $CH^3.CH^2.CHCl^2$ (*chlorure de propylidène*). Par conséquent, l'éthylène ne peut *pas* avoir la formule $CH^3.\overset{\frown}{CH}$ ou $CH^3.\overset{II}{CH}$ et le propylène aucune des formules suivantes :

$$CH^3.\overset{\frown}{C.CH^3} \quad \text{ou} \quad CH.\overset{\frown}{CH^2.CH} \quad \text{ou} \quad CH^3.\overset{II}{C}.CH^3, \quad \text{ou} \quad CH^3.\overset{II}{CH^2CH}$$

On peut encore se faire une idée de la structure des composés non saturés, en tenant compte des faits suivants :

On peut préparer le propylène au moyen de l'iodure de propyle-n, $CH^3.CH^2.CH^2I$, par soustraction d'acide iodhydrique. Or, on obtient ce même composé en éliminant de l'acide iodhydrique de l'iodure d'isopropyle, $CH^3.CHI.CH^3$. Il en résulte que le propylène ne peut avoir la formule $\underset{|}{CH^2}.\underset{|}{CH^2}.CH^2$ ou $\begin{array}{c} CH^2 \\ / \quad \backslash \\ CH^2 — CH^2 \end{array}$, mais que seules les formules suivantes sont encore possibles : $CH^3\underset{|}{CH}.\underset{|}{CH^2}$, $CH^3.\overset{III}{CH}.\overset{III}{CH^2}$ ou $CH^3.CH = CH^2$.

De la même façon se forme l'*isobutylène*, C^4H^8, par élimination d'acide iodhydrique, soit en partant de l'*iodure d'isobutyle*, $(CH^3)^2C\boxed{H}\boxed{CH^2}\boxed{I}$, soit de l'*iodure de triméthylcarbinol* $(CH^3)^2C\boxed{I}\boxed{CH^2}\boxed{H}$. Il en résulte que l'isobutylène ne peut être exprimé que par une des formules suivantes : $(CH^3)^2\underset{|}{C} — \underset{|}{CH^2}$, $(CH^3)^2\overset{III}{C} — \overset{III}{CH^2}$ ou $(CH^3)^2C = CH^2$. Ces deux exemples montrent que *lorsqu'il y a élimination d'acide halogéné dans un alcoyl-halogène, l'atome d'halogène et l'atome d'hydrogène sont détachés de deux atomes de carbone directement liés ensemble.*

Les exemples suivants aideront à faire comprendre cette règle générale :

Supposons qu'on enlève de l'acide iodhydrique à l'odure de pentyle, $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CH.\ CH^2I$; d'après la règle énoncée ci-dessus, l'*amylène*, C^5H^{10}, qui se forme dans ces conditions, doit avoir la constitution suivante $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!\underset{|}{C} — \underset{|}{CH^2}$. En effet, ceci est ainsi ; car, si l'on fixe de nouveau HI à l'amylène, il ne se forme pas l'iodure de pentyle dont on est parti, mais l'iodure $\begin{matrix} CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix}\!\!>\!CI.CH^3$; on peut le démontrer en remplaçant I par OH et en comparant l'alcool tertiaire obtenu avec l'alcool possédant cette formule et que l'on peut préparer, de son côté, d'après une synthèse indiquée au § **110**.

Ceci était aussi le cas d'un autre iodure de pentyle :

$$(CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2I\ ;$$

l'élimination de HI a fourni C^5H^{10} ; l'addition de HI à ce produit, un iodure de pentyle $(CH^3)^2.CH.CHI.CH^3$, dont la constitution a été démontrée par la transformation en alcool ; celui-ci était un alcool secondaire, comme l'indiquait son oxydation en cétone.

De plus, les recherches de Butlerow ont démontré que l'élimination d'acide halogéné n'a pas lieu, si l'halogène et l'hydrogène ne peuvent se détacher de deux atomes de carbone immédiatement voisins. Il partit pour cela de l'isobutylène, $(CH^3)^2C : CH^2$, auquel il fixa deux atomes de brome : $(CH^3)^2.CBr.CH^2Br$. En enlevant un HBr à ce dibromure, il obtint $(CH^3)^2C : CHBr$; la structure de ce composé se manifeste lorsqu'on le soumet à l'oxydation ; dans ces conditions, on obtient de l'acétone :

$$(CH^3)^2 : C : CHBr \longrightarrow (CH^3)^2 : CO.$$

Dans aucun cas ce savant n'a réussi à enlever une nouvelle molécule HBr à ce *butylène monobromé*, $(CH^3)^2C : CHBr$. En effet, ce composé ne possède point d'hydrogène combiné à l'atome de carbone voisin de celui qui fixe le brome.

126. D'après ce que nous venons de dire, on peut conclure qu'il n'y a plus que trois formules de constitution possibles pour les chaînes de carbone non saturées : 1° Deux unités de liaison libres à deux atomes de carbone directement liés l'un à l'autre : $R-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH}-R'$; 2° Des atomes C trivalents, directement liés ensemble : $R.\overset{III}{C}H-\overset{III}{C}H.R'$; 3° Une double liaison entre deux atomes de carbone : $R-CH=CH-R'$.

Il faut donner la préférence à l'hypothèse d'une double liaison pour les raisons suivantes : En admettant l'existence d'atomes C ayant des unités de liaison libres et l'existence d'atomes C trivalents, il est avant tout surprenant que ceux-ci ne puissent exister autrement que directement liés ensemble ; car il est difficile de concevoir pour quelle raison des unités de liaisons libres ne devraient pas exister à des atomes de carbones plus éloignés les uns des autres ; et de même, pour quelle raison des atomes C trivalents devraient être placés directement l'un à côté de l'autre. Ensuite, l'expérience a appris qu'il n'existe pas de composés non saturés dans lesquels on pourrait admettre un nombre impair de liaisons libres ou d'atomes C trivalents. Après les hydrocarbures saturés, C^nH^{2n+2}, viennent se ranger, d'après la richesse en hydrogène, les composés C^nH^{2n}, C^nH^{2n-2}, etc. Il n'existe pas d'hydrocarbures C^nH^{2n+1}, C^nH^{2n-1}, etc., dans lesquels il y aurait moyen de caser une unité ou trois unités de liaison libres ou des atomes C trivalents ; les essais qui ont été faits en vue d'isoler le méthyle CH^3, l'éthyle C^2H^5, etc., ont complètement échoué. Dans ce cas encore, on n'en conçoit pas la raison en admettant l'existence d'unités de liaison libres ou celle d'atomes C trivalents. Mais, si l'on admet l'existence d'une double liaison, les deux phénomènes trouvent une explication toute naturelle ; car alors l'élimination d'acide halogéné doit

forcément avoir lieu à des atomes de carbone situés immédiatement l'un à côté de l'autre, et les composés tels que C^nH^{2n+1} sont évidemment exclus. Parmi les différentes possibilités indiquées au § **125**, l'hypothèse de la double liaison est donc seule susceptible de correspondre entièrement aux faits observés. Cette hypothèse doit donc être adoptée.

Du fait qu'il n'existe pas de liaisons libres aux chaînes de carbone, on a conclu, par analogie, que celles-ci devaient également faire défaut dans d'autres cas d'atomes non saturés (l'azote dans les nitriles, l'oxygène dans les aldéhydes et les cétones, etc.).

127. Or, l'hypothèse de liaisons multiples rencontre une certaine difficulté dans l'explication de la propriété que possèdent les corps non saturés de donner des composés d'addition, propriété qui est commune à tous ces corps. Nous avons déjà à plusieurs reprises appelé l'attention sur le fait que les liaisons entre les atomes de carbone se rompent difficilement (**40**); mais, dans ce cas, on voit que la double liaison de carbone est très facilement supprimée par l'addition et passe à l'état de liaison simple. Et plus surprenante encore est l'observation suivante, qu'en oxydant un corps contenant une double liaison de carbone, la chaîne de carbone se trouve précisément rompue à l'endroit de cette liaison. Cependant, on a trouvé pour ce dernier point une explication satisfaisante. On a pu montrer dans un grand nombre de cas que lorsqu'on oxyde des corps à double liaison de carbone, il ne se fait pas directement une rupture de la chaîne de carbone à l'endroit de la double liaison, mais qu'il commence par se faire un produit d'addition, grâce à la fixation de deux groupements OH :

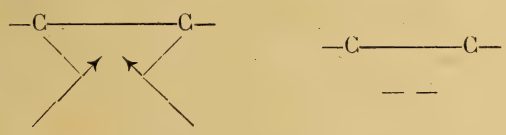
Dans certains cas, ce produit intermédiaire a pu être isolé.

Si — d'après la règle générale indiquée au § **49** — l'oxydation poursuit son action à l'endroit où elle a commencé, il se fera alors une rupture de la chaîne de carbone à l'endroit auquel se trouvait la double liaison. Il ne reste donc plus qu'à chercher une explication pour la facilité avec laquelle s'effectue l'addition. Il est nécessaire, pour cela, de se faire avant tout une idée de la façon dont s'accomplit l'union de deux atomes.

L'unité de liaison doit être considérée comme une attraction qu'exerce un atome sur un autre. Lorsqu'un atome possède plus d'une unité de liaison, on peut admettre que l'attraction qu'il exerce dans plusieurs directions se trouve concentrée à des points déterminés de sa surface, à

peu près comme l'attraction qu'exerce un aimant se trouve concentrée à ses deux pôles. Si l'atome de carbone est tétravalent, il devra exister sur sa surface quatre de ces points ou « pôles », qui seront situés aux angles d'un tétraèdre régulier (**52**). Dans le cas d'une liaison simple, les deux pôles d'atomes C différents auront une tendance à se rapprocher le plus possible par attraction mutuelle.

Baeyer part de l'idée que les unités de liaison — les pôles — peuvent se déplacer à la surface des atomes C. Ce déplacement produit une certaine « tension », qui tend à ramener les unités de liaison à leur place initiale. Ainsi, lorsque la liaison simple entre deux atomes C passe à l'état de double liaison, les directions des unités de liaison devront subir un déplacement considérable :



La tension qui prend ainsi naissance facilite la rupture de la double liaison. On verra que cette « *théorie de tension* » de Baeyer sert à expliquer des phénomènes très importants.

Les explications ci-dessus montrent que la double liaison ne doit pas être considérée comme une liaison simple qui se répéterait deux fois, ainsi que pourrait le faire supposer l'expression « double liaison ».

Ainsi que nous l'avons vu, l'existence d'une double liaison a non seulement une grande influence sur les propriétés chimiques, mais aussi sur les propriétés physiques. Cette influence a été étudiée notamment sur la réfraction.

Nous avons déjà vu au § **27** que la réfraction du groupe CH^2 était très constante. En la multipliant par n, puis en la déduisant de la réfraction moléculaire d'un composé C^nH^{2n+2}, on obtiendra la réfraction pour 2H et par conséquent aussi pour H et C séparément. De la même façon on obtient la réfraction atomique de l'oxygène. Or, dans ce cas on a trouvé que l'oxygène présentait des réfractions atomiques variables, selon qu'il se trouve fixé à l'état de C=O, —OH ou C—O—C. Pour l'azote les choses sont encore plus compliquées.

Inversement, connaissant la formule moléculaire, on peut calculer la réfraction moléculaire par simple addition des réfractions atomiques; les nombres ainsi obtenus concordent généralement avec ceux que donne l'expérience. Mais si l'on calcule la réfraction moléculaire des composés non saturés, celle-ci sera inférieure à la réfraction moléculaire observée.

Bruhl a donné à cette différence le nom *d'incrément* de la double liaison. Eykman a démontré que cet incrément (que l'on représente par le signe **F**) ne possédait pas une valeur constante, ce qui, entre autres, dépendait du nombre d'atomes de carbone fixés au complexe C=C. Cette détermination constitue dans beaucoup de cas un moyen sensible qui permet de trouver la position de la double liaison de carbone dans une molécule.

La dispersion moléculaire $\gamma - \alpha$ (différence entre les réfractions moléculaires de la raie α et γ du spectre d'hydrogène) est de beaucoup supérieure dans le cas des composés non saturés que dans celui des composés saturés.

II. — Composés polyméthyléniques, C^nH^{2n}.

(*Cyclo-paraffines*).

128. On connaît une série d'hydrocarbures C^nH^{2n}, qui sont isomères avec les oléfines; ils se distinguent de ces derniers surtout en ce qu'ils ne possèdent pas (ou du moins que très faiblement) la propriété de donner des composés d'addition. Ce sont, pour la plupart, des composés très stables; les propriétés du pentaméthylène, C^5H^{10}, par exemple, ressemblent à celles du pentane-n, C^5H^{12}. Nous verrons plus loin (**269-271**) les réactions qui donnent naissance à ces corps, réactions qui nous forcent à attribuer à ces composés une chaîne fermée.

III. — Hydrocarbures, C^nH^{2n-2}.

129. Pour ces composés il y a différentes structures possibles : ils contiennent quatre atomes d'hydrogène de moins que les paraffines. Tout d'abord, les hydrocarbures ont la formule empirique C^nH^{2-2}, lorsqu'ils contiennent deux doubles liaisons ; par exemple :

$$CH^2 = CH - CH = CH^2.$$

Ensuite, les corps contenant une *triple liaison* ont la même composition empirique; par exemple :

$$CH^3.C \equiv CH.$$

Les raisons pour lesquelles on admet l'existence d'une triple liaison, au lieu d'unités de liaison libres, sont absolument les mêmes que celles invoquées contre les unités de liaison libres dans les oléfines (**126**).

A) Hydrocarbures à triple liaison.

Nomenclature.

130. Le premier terme C^2H^2 porte le nom d'*acétylène*, le second C^3H^4 celui d'*allylène;* les termes supérieurs sont, pour la plupart, considérés comme acétylènes substitués; par exemple : l'*éthylacétylène* C^4H^6, le *butylacétylène* C^6H^{10}, etc.

Modes de formation.

1° Par distillation sèche de combinaisons complexes; de là, la présence de l'acétylène dans le gaz d'éclairage;

2° Par élimination de deux molécules d'acide halogéné dans des composés $C^nH^{2n}X^2$ (X = halogène), qui prennent naissance par addition d'halogène aux alcoylènes :

$$CH^2Br - CH^2Br - 2HBr = CH \equiv CH.$$

Cette réaction se fait très facilement, en chauffant en présence de potasse alcoolique.

L'addition d'halogène, accompagnée d'élimination d'acide halogéné, constitue une méthode générale de préparation des composés non saturés.

Supposons que l'on prenne comme point de départ le composé C^nH^{2n+2}. L'action du brome donnera $C^nH^{2n+1}Br$. En chauffant en présence de potasse alcoolique, il se fait C^nH^{2n}; par addition de brome, on obtient $C^nH^{2n}Br^2$; par élimination de 2HBr : C^nH^{2n-2}. Ce dernier composé peut de nouveau fixer du brome, etc.

3° Par élimination de 2HCl dans les composés $C^nH^{2n}Cl^2$, qui prennent naissance par l'action de PCl^5 sur les aldéhydes ou les cétones :

$$CH^3.CHCl^2 - 2HCl = CH \equiv CH,$$
$$CH^3.CCl^2.CH^3 - 2HCl = CH^3.C \equiv CH.$$

Certains de ces hydrocarbures, que l'on prépare par les méthodes ci-dessus, se comportent d'une manière très spéciale vis-à-vis des solutions ammoniacales d'argent ou de chlorure de cuivre, ce qui permet de les caractériser avec grande facilité et très nettement. Si l'on fait passer du gaz acétylène dans ces solutions, il se sépare des masses très volumineuses, qui sont insolubles dans l'ammoniaque et dans l'eau. Par substitution d'hydrogène, il se forme ainsi des combinaisons métalliques

explosives. Les combinaisons du cuivre sont jaunes ou rouges, celles d'argent sont blanches. Comme l'acétylène lui-même, ce sont, parmi les homologues supérieurs, toujours ceux qu'on a obtenus au moyen des composés dihalogénés dérivant des aldéhydes, qui fournissent ces combinaisons métalliques. Ils contiennent, d'après leur mode de formation, le groupement $\equiv CH$:

$$C^nH^{2n+1}CH^2.CHO \longrightarrow C^nH^{2n+1}.CH^2CHCl^2 \longrightarrow C^nH^{2n+1}.C\equiv CH.$$

Il en résulte que la *propriété de donner des combinaisons métalliques est liée à la présence du groupe* $\equiv CH$; c'est l'hydrogène de ce groupe qui est remplacé par des métaux. Cette manière de voir concorde avec le fait que les hydrocarbures, susceptibles de donner des combinaisons métalliques, se forment aussi au moyen des composés bichlorés, qui ont pris naissance par substitution de O par Cl^2 dans les *méthylcétones :*

$$\underset{\text{méthylcétone.}}{C^nH^{2n+1}.CO.CH^3} \longrightarrow C^nH^{2n+1}.CCl^2.CH^3 \longrightarrow \underset{\text{donne des combinaisons métalliques}}{C^nH^{2n+1}.C\equiv CH,}$$

tandis que les hydrocarbures, obtenus de la même façon, mais au moyen d'autres cétones, ne donnent point de combinaisons avec les métaux; par exemple :

$$C^2H^5.CO.C^2H^5 \longrightarrow C^2H^5.CCl^2.CH^2CH^3 \longrightarrow \underset{\text{ne donne pas de combinaisons métalliques.}}{C^2H^5.C\equiv C.CH^3.}$$

Les hydrocarbures isomères, contenant deux doubles liaisons, ne donnent pas non plus de combinaisons métalliques.

Les hydrocarbures peuvent facilement être mis en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur leurs combinaisons métalliques. On possède ainsi un moyen d'obtenir à l'état de pureté les hydrocarbures C^nH^{2n-2} qui donnent des composés métalliques, et de les isoler dans les mélanges avec d'autres gaz.

Les hydrocarbures de cette série peuvent fixer quatre atomes d'halogènes ou deux molécules d'acide chlorhydrique. Sous l'influence des sels de mercure, ils fixent aussi de l'eau et donnent des aldéhydes ou des cétones; par exemple :

$$CH\equiv CH + H^2O = CH^3.CHO$$
$$CH^3.C\equiv CH + H^2O = CH^3.CO.CH^3.$$

Dans ces réactions il se forme d'abord des combinaisons complexes de

mercure. Ainsi, en faisant passer un courant d'allylène, C^3H^4, dans une solution de sublimé ($HgCl^2$), il se fait un précipité qui a la composition suivante : $3\,HgCl^2\,3\,HgO.\,2\,C^3H^4$; décomposé par l'acide chlorhydrique, il donne de l'acétone.

Les hydrocarbures de cette série ont la propriété de se condenser. Il arrive quelquefois que trois molécules s'unissent; l'acétylène C^2H^2, par exemple, donne ainsi du benzène C^6H^6, le diméthylacétylène C^4H^6 donne l'hexaméthylbenzène $C^{12}H^{18}$. Dans le cas de l'acetylène, on provoque cette condensation par la chaleur, dans le cas de ses homologues, par l'acide sulfurique.

Acétylènes, C^2H^2.

131. L'acétylène est un gaz incolore, vénéneux, à odeur désagréable; il est assez soluble dans l'eau et se liquéfie assez facilement; car sa température critique est de 35°5; sa pression critique de 61.6 atmosphères. Berthelot l'a obtenu par synthèse, en faisant jaillir l'arc électrique entre deux pointes de charbon dans une atmosphère d'hydrogène. Plus tard, on a établi que, dans ces conditions, il ne se forme au maximum que 3.7 °/₀ d'acétylène environ, à une température de 2.500°; en même temps il y a formation d'une petite quantité de méthane (environ 1.2 °/₀ à la même température) et d'une trace d'éthane.

On peut déceler des traces d'acétylène dans des mélanges gazeux au moyen du chlorure cuivreux ammoniacal; il se fait, dans ces conditions, un précipité rouge d'acétylure de cuivre; Berthelot a démontré ainsi que l'acétylène prend naissance dans la combustion incomplète d'un grand nombre de composés du carbone, tels que l'éther, le méthane, l'alcool, etc.; aussi le trouve-t-on dans le gaz d'éclairage. Industriellement, on le prépare par la méthode de Moissan, c. a. d. par décomposition du *carbure de calcium* C^2Ca par l'eau : $CaC^2 + H^2O = CaO + C^2H^2$.

Moissan a aussi trouvé que le carbure de calcium lui-même s'obtenait en chauffant la chaux vive (CaO) en présence de charbon au four électrique. Le calcium, obtenu par l'action du charbon sur CaO, se combine, à température élevée, avec le carbone : $CaO + 3C = CaC^2 + CO$; cette réaction est réversible. Lorsque ce carbure est pur, il est blanc; mais, en général, il est coloré par des impuretés.

Grâce à sa préparation facile et peu coûteuse, l'acétylène s'emploie pour différents usages. Il se trouve dans le commerce généralement dissous dans l'acétone. Pour cela on le soumet à une pression de 12 atmosphères dans des bombes d'acier contenant de l'acétone. Dans ces conditions, une partie

d'acétone dissout environ 300 parties d'acétylène. Il brûle, lorsqu'il se dégage d'une ouverture fine, avec une flamme très éclairante, non fuligineuse; aussi l'emploie-t-on pour l'éclairage des wagons de chemin de fer, pour les lanternes d'automobiles, les bouées à fanal, etc. Une autre application importante est celle pour la *soudure autogène*. En insufflant de l'oxygène dans une flamme d'acétylène, il se produit une chaleur telle que l'on peut facilement y faire fondre du fer et souder des plaques d'acier pour coffres-forts, rails de chemins de fer ou tramways, etc.

La *coupure autogène* des plaques de fer se fait en chauffant une certaine place au rouge vif dans la flamme oxygène-acétylène et en fermant ensuite le dégagement d'acétylène. Le jet d'oxygène brûle alors le fer en le transformant en oxyde qu'on élimine en soufflant dessus; la chaleur de combustion fournit la température nécessaire pour la fonte et l'oxydation du métal et il se produit une coupure très nette.

Une autre application intéressante de l'acétylène est sa transformation en acétaldéhyde. Nous avons déjà dit que sous l'influence des sels de mercure il était susceptible de fixer de l'eau. Ce procédé a été perfectionné au point qu'il est aujourd'hui utilisé industriellement.

Dans ces conditions, l'aldéhyde fournit d'une part, de l'alcool éthylique par réduction, d'autre part, de l'acide acétique par oxydation.

Il faut manier l'acétylène avec grande prudence, car, mélangé à l'air, il détone violemment au contact d'une flamme. Une pareille explosion est bien plus dangereuse que celle que produit un mélange de gaz d'éclairage et d'air. Car l'acétylène est une combinaison fortement endothermique (*Chimie Inorganique*, 97). A cela vient s'ajouter que les limites d'explosion de ses mélanges avec l'air sont bien plus distantes que celles du gaz d'éclairage. Le mélange avec l'air est explosif, lorsqu'il contient de 3 à 82 °/₀ d'acétylène, tandis que pour le gaz d'éclairage ces limites sont de 5 à 28 °/₀.

L'acétylène obtenu au moyen du carbure de calcium contient souvent un peu d'hydrogène sulfuré et phosphoré; on le débarrasse du premier en le faisant passer dans une lessive alcaline, du second dans une solution chlorhydrique de sublimé. L'élimination de PH^3 est d'une importance capitale, car c'est lui qui peut provoquer l'inflammation spontanée du gaz.

B) Hydrocarbures contenant deux doubles liaisons.

132. Un composé important de cette série est l'*isoprène*, C^5H^8, qui est en rapport étroit avec le caoutchouc (**358**). Aussi a-t-on fait de nombreux essais depuis quelques années pour préparer l'isoprène industriellement. On trouvera un mode de préparation très pratique pour le laboratoire au § **355**.

L'isoprène se forme en petites quantités dans la distillation sèche du caoutchouc; il bout à 37° et son poids spécifique $d_4^{21} = 0.6793$.

L'isoprène a la constitution suivante : $\begin{matrix} CH \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C.CH=CH^2$. Elle résulte, entre autres, du fait que, par fixation de 2 HBr, il se forme

le même dibromure que par addition de 2 HBr au diméthylallène $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=C=CH^2$, c'est-à-dire :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CBr-CH^2-CH^2Br.$$

Le diméthylallène, de son côté, s'obtient de la façon suivante : on transforme le diméthyléthylcarbinol, $(CH^3)^2>\underset{OH}{C}.CH^2CH^3$, ou l'isopropylméthylcarbinol : $(CH^3)^2 : CH.CHOH.CH^3$ (Voir la préparation de ces corps au § **110**), en iodure et élimine HI. Il se forme ainsi du triméthyléthylène $(CH^3)^2 : C=CHCH^3$; car une autre position de la double liaison n'est pas possible, par suite du mode de formation au moyen des deux iodures. Le triméthyléthylène fixe deux atomes de brome; il se forme ainsi : $(CH^3)^2 : CBr-CHBr.CH^3$. Traité par de la potasse alcoolique, ce corps perd 2 HBr et il se forme le diméthylallène :

$$(CH^3)^2 : C=C=CH^2.$$

Cependant, ce mode de formation n'exclut pas tout à fait une autre position de la double liaison. Mais la structure du diméthylallène se trouve encore démontrée par les faits suivants : 1° par oxydation, il donne de l'acétone [présence du groupe $(CH^3)^2C$]; 2° traité par l'acide sulfurique à 50 0/0, il se transforme en méthylisopropylcétone :

$$(CH^3)^2:C=C=CH^2+2H^2O=(CH^3)^2:CH.C(OH)^2.CH^3\rightarrow(CH^3)^2:CH.CO.CH^3.$$

[produit intermédiaire, voir § **152**].

Quand il existe un groupe $\underset{1}{C}=\underset{2}{C}-\underset{3}{C}=\underset{4}{C}$ dans des combinaisons organiques (*système conjugué de* Thiele), celles-ci se comportent souvent d'une façon très remarquable, lorsqu'elles additionnent deux atomes monovalents. Ceux-ci se fixent sur les atomes 1 et 4, et entre 2 et 3 il se fait une double liaison :

$$CH^2=CH-CH=CH^2+Br^2=CH^2Br.CH=CH.CH^2Br.$$

Les composés possédant un système conjugué de doubles liaisons présentent aussi certaines particularités au point de vue physique. Ainsi, en ajoutant dans le calcul de la réfraction moléculaire deux fois l'incrément de la double liaison, la valeur ainsi calculée sera souvent de beaucoup inférieure à celle que l'on observe. La différence porte le nom d'*exaltation* du système conjugué.

Voir plus loin ce qui concerne les systèmes conjugués de doubles liaisons (§ **272**).

Dérivés halogénés des carbures non saturés.

133. Les hydrocarbures saturés étant des corps très indifférents, les propriétés des composés organiques, que l'on peut tous considérer comme produits de substitution des hydrocarbures saturés, dépendent des atomes ou groupements atomiques, qui ont pris place dans la molécule en remplacement d'hydrogène.

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que des composés dont les propriétés caractéristiques étaient dues à la présence d'un seul groupement atomique particulier dans la molécule. Ces groupements étaient l'hydroxyle, le carboxyle, des atomes de carbone à liaisons multiples, etc.

On peut dire, d'une façon générale, que lorsque ces groupements caractéristiques coexistent dans une molécule, ils s'influencent mutuellement. Mais ceci peut avoir lieu à des degrés très variables, ainsi qu'il résulte de la considération des différentes sortes de dérivés halogénés non saturés.

Les dérivés halogénés $C^nH^{2n-1}X$ s'obtiennent par addition d'halogène aux hydrocarbures C^nH^{2n}, suivie de l'élimination d'une molécule d'acide halogéné ; par exemple :

$$CH^2 = CH^2 + Br^2 = CH^2Br - CH^2Br\,;$$

$$\underset{\text{bromure d'éthylène.}}{CH^2Br - CH^2Br} - HBr = \underset{\text{bromure de vinyle.}}{CH^2 = CHBr}.$$

On les obtient encore par soustraction d'une molécule d'acide halogéné dans des combinaisons, dans lesquelles deux atomes d'halogènes sont fixés au même atome de carbone ; par exemple :

$$\underset{\substack{\text{chlorure de propylidène}\\ \text{obtenu au moyen de}\\ \text{l'aldéhyde propionique}}}{CH^3.CH^2.CH.Cl^2} - HCl = \underset{\text{chloro-propylène } \alpha.}{CH^3.CH = CHCl}$$

$$\underset{\text{chloracétol}}{CH^3CCl^2.CH^3} - HCl = \underset{\text{chloro-propylène } \beta.}{CH^2 = CCl - CH^3}.$$

D'après le mode de formation de ces composés, l'atome d'halogène est lié à un atome de carbone à double liaison. Leurs propriétés, comme en général celles des composés de ce genre, diffèrent notablement des propriétés des composés dont l'halogène est fixé à un atome de carbone possédant une liaison simple, c'est-à-dire des alcoyl-halogènes. Les propriétés de ces derniers peuvent être caractérisées par le fait qu'ils se prêtent à la double décomposition. L'atome d'halogène peut être remplacé par de l'hydroxyle, par un oxyalcoyle, un groupement acide, un groupe amido, etc.

Les composés, dont l'atome d'halogène est fixé à un atome de carbone possédant une double liaison, ne sont, pour ainsi dire, pas doués de la propriété du double échange. Avec les alcalis, ils ne donnent point d'alcool, avec les alcoolates point d'éther ; si une réaction a lieu, c'est qu'il y a toujours élimination d'acide halogéné, c'est-à-dire qu'il se forme des hydrocarbures C^nH^{2n-2}.

Il existe, cependant, un composé qui est isomère avec les deux chloropropylènes α et β que nous venons de citer, c'est le *chlorure d'allyle*, dont l'atome d'halogène se prête aussi bien à la double décomposition que celui d'un chlorure d'alcoyle. On obtient ce chlorure d'allyle par l'action de PCl^5 sur l'alcool correspondant, que l'on peut préparer d'après une méthode que nous indiquerons ultérieurement (**155**). Cet alcool donne, par addition d'hydrogène, de l'alcool propylique-n ; son groupe hydroxyle et, par conséquent, aussi l'halogène qui prend sa place, doit donc être fixé à un atome de carbone final.

Etant donnée la constitution du chloropropylène α et β, il ne reste pour les *dérivés halogénés de l'allyle* que la formule de constitution suivante :

$$CH^2 = CH.CH^2X.$$

dérivé halogéné de l'allyle.

Dans ce composé, l'halogène est uni à un atome de carbone possédant une liaison simple ; il a conservé sa fonction normale, malgré la double liaison contenue dans la molécule. D'après ce que nous venons de dire, la fonction d'un atome d'halogène dans un composé non saturé peut être très différente ; aussi peut-on, selon que l'halogène se prête ou non au double échange, en déduire s'il est fixé à un atome de carbone possédant une liaison simple ou double.

Nous citerons les quelques termes suivants :

Chlorure de vinyle $CH^2=CHCl$, gazeux ; *bromure de vinyle* $CH^2=CHBr$, liquide à odeur éthérée ; les deux se polymérisent facilement.

Chlorure, bromure, iodure d'allyle, points d'ébullition 46°, 70° et 103°.

Ces composés s'emploient souvent dans les synthèses dans lesquelles il s'agit d'introduire des groupements non saturés. Ils possèdent une odeur particulière rappelant la moutarde.

Les *dérivés du propargyle* $CH \equiv C.CH^2X$ méritent aussi quelque attention comme dérivés du type $C^nH^{2n-3}X$.

La constitution de ces composés se déduit de leur aptitude à former des dérivés métalliques (groupe $\equiv CH$), ainsi que de l'aptitude de leurs atomes d'halogènes à la double décomposition ; l'halogène se trouve donc fixé à un atome de carbone possédant une liaison simple. On les obtient par l'action

de PCl^5 sur l'alcool propargylique (**136**). Ce sont des liquides à odeur piquante.

Le composé CBr : CH ou *acétylidène bromé* s'obtient, lorsqu'on traite le dibromure d'acétylène, CHBr=CHBr, par de la potasse alcoolique. Il constitue un gaz, qui bout à — 2° et s'enflamme à l'air ; en solution alcoolique, il devient phosphorescent, par suite d'une oxydation lente, et possède une odeur qui rappelle beaucoup celle du phosphore.

Alcools non saturés.

134. Ici aussi, l'hydroxyle peut se trouver fixé à un atome de carbone possédant une liaison simple ou double :

$$CH^2=CH.CH^2OH, \qquad CH^2=CH.OH.$$

On ne connaît que très peu de corps dans le genre de la seconde formule. Dans la plupart des cas où l'on pourrait s'attendre à leur formation, ce sont des isomères qui prennent naissance. Ainsi, si on enlève de l'eau au glycol $CH^2OH.CH^2OH$, il ne se fait pas d'*alcool vinylique*, $\begin{matrix} CH^2 \\ \| \\ CHOH \end{matrix}$, mais l'acétaldéhyde isomère, $\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ C\leqslant\begin{matrix} H \\ O \end{matrix} \end{matrix}$.

De même, si l'on chauffe du propylène-β, $CH^3.CBr : CH^2$, en présence d'eau, il ne se forme pas l'oxypropylène-β, $CH^3.C(OH) : CH^2$, mais l'acétone isomère, $CH^3.CO.CH^3$. On a fait cette observation générale que, dans les cas où l'on devrait s'attendre à un groupement atomique —CH : C(OH—), il se fait une transposition avec formation de $—CH^2.CO—$. Les corps, dans lesquels l'hydroxyle est fixé à un atome de carbone possédant une liaison double, sont donc *instables*, c'est-à-dire qu'ils possèdent la tendance à se transformer en isomères. Nous aurons, cependant, à considérer plus tard quelques composés, dans lesquels le groupement atomique $—CH^2 : C(OH)—$ est stable.

On connaît un dérivé du vinyle (c'est-à-dire un corps contenant le groupement atomique $CH^2=CH—$), qui a une grande importance au point de vue physiologique ; c'est la *neurine*. Elle se forme dans la putréfaction de la viande et dans d'autres réactions de fermentation. La constitution de ce composé, ainsi qu'il résulte de sa synthèse, est la suivante : $(CH^3)^3.N<\begin{matrix} CH : CH^2 \\ OH \end{matrix}$. La neurine a été préparée au moyen de la triméthylamine et du bromure d'éthy-

lène, qui se combinent pour former le bromure $(CH^3)^3N<^{CH^2.CH^2Br}_{Br}$. En traitant par l'oxyde d'argent humide, il y a élimination de HBr dans le groupement — $CH^2.CH^2Br$, et en même temps, substitution de l'atome de brome fixé à l'azote, par un hydroxyle; on obtient ainsi un corps répondant à la constitution indiquée ci-dessus et identique à la neurine.

Alcool allylique, $CH^2=CH.CH^2OH$.

135. On connaît beaucoup d'alcools non saturés, dont l'hydroxyle n'est pas fixé aux atomes de carbone possédant une double liaison. Le plus important de ces alcools est l'alcool allylique. Voir sa préparation au § **155**. Sa structure peut se déduire du dérivé chloré, qui prend naissance par l'action de PCl^5 sur cet alcool (**133**); on peut aussi l'établir par oxydation. On peut ainsi transformer l'alcool allylique en une aldéhyde, l'acroléine, et celle-ci ensuite en acide acrylique :

$$\underset{\text{alcool allylique.}}{CH^2=CH.CH^2OH} \longrightarrow \underset{\text{acroléine.}}{CH^2:CH.C\overset{H}{O}} \longrightarrow \underset{\text{acide acrylique.}}{CH^2:CH.COOH.}$$

L'alcool allylique doit donc contenir le groupement $—CH^2OH$, caractéristique des alcools primaires. Il est liquide, se solidifie à —50°, bout à 96.5°, possède une odeur piquante et est miscible à l'eau en toutes proportions. Son poids spécifique est de 0.872 à 0°. Il peut fixer des halogènes et même de l'hydrogène. Il se forme ainsi de l'alcool propylique-n.

On connaît encore beaucoup de composés contenant le groupement allyle $CH^2:CH.CH—$. Nous citerons le *sulfure d'allyle*, $(CH^2:CH.CH^2)^2S$, qui est le principal constituant de l'essence d'ail. On l'a obtenu synthétiquement, par l'action de l'iodure d'allyle sur le sulfure de potassium.

Nous avons vu, à propos des dérivés halogénés et des alcools non saturés, que l'influence de la double liaison est très grande, lorsque celle-ci se trouve dans le voisinage immédiat de l'halogène ou de l'hydroxyle, et bien moins grande, lorsqu'il n'en est pas ainsi. On peut établir la règle générale, que *deux groupements contenus dans une molécule exercent une grande influence sur leurs propriétés respectives, surtout lorsqu'ils se trouvent dans le voisinage immédiat l'un de l'autre.*

Alcool propargylique.

136. L'*alcool propargylique*, $(CH\equiv C.CH^2OH)$, est un alcool à triple liaison. On l'obtient de la façon suivante : lorsqu'on traite la tribromhy-

drine, $CH^2Br.CHBr.CH^2Br$ (**151**), par la potasse, elle donne le composé $CH^2:CBr.CH^2Br.$, qui, par l'action de l'acétate de potassium, suivie de saponification, donne naissance à

$$CH^2 = CBr.CH^2.OH\,;$$

car seul l'atome de brome final se prête à la double décomposition (**133**). En traitant de nouveau ce composé par la potasse, il s'élimine encore une molécule HBr et l'on obtient de l'alcool propargylique. Ce mode de formation d'une part, ses propriétés d'autre part, rendent compte de sa constitution ; ainsi, il donne des composés métalliques (groupement $\equiv CH$) et sa fonction alcool primaire est caractérisée par le fait qu'il s'oxyde en un acide à même nombre d'atomes de carbone, l'acide propiolique $CH \equiv C.CO^2H$.

L'alcool propargylique est un liquide à odeur désagréable ; il bout à 114-115° et est soluble dans l'eau. Son poids spécifique est de 0.963 à 21°. Ses combinaisons métalliques sont explosives.

ACIDES MONOBASIQUES NON SATURÉS

137. Les acides de la série oléique s'obtiennent à partir des acides saturés $C^nH^{2n}O^2$, de la même façon que les composés non saturés s'obtiennent à partir des composés saturés ; ainsi :

1° Par substitution dans un acide saturé d'un atome d'hydrogène du groupement alcoyle par un halogène, substitution suivie de l'élimination d'acide halogéné ;

2° Par déshydratation des monooxyacides :

$$CH^3.CHOH.CH^2.COOH - H^2O = CH^3.CH = CH.COOH.$$

acide crotonique.

On peut les obtenir en partant des composés non saturés, par oxydation des alcools et des aldéhydes non saturés, ou encore en faisant agir du cyanure de potassium sur les dérivés halogénés non saturés (par exemple l'iodure d'allyle) et en saponifiant le nitrile.

Nomenclature.

138. La plupart des termes portent des noms spéciaux, dérivant, en général, des substances dont on est parti pour leur préparation ; quelques-uns des termes moyens ont été nommés d'après le nombre de carbone qu'ils contiennent :

Le premier terme $C^3H^4O^2$ porte le nom d'*acide acrylique;* $C^4H^6O^2$ *acide crotonique;* $C^5H^8O^2$ *acide angélique et tiglique;* $C^{11}H^{20}O^2$ *acide undécylénique;* $C^{18}H^{34}O^2$ *acide oléique;* $C^{22}H^{42}O^2$ *acide érucique.*

Propriétés générales.

139. Les acides de cette série, comme, en général, les corps à double liaison, sont susceptibles de donner des composés d'addition. Ce sont des acides « plus forts » que les termes correspondants de la série saturée. La valeur de la constante C (**92**) est, par exemple pour l'acide propionique, $C^3H^6O^2$, de 0.00134; pour l'acide acrylique, $C^3H^4O^2$, 0.0056; pour l'acide butyrique, $C^4H^8O^2$, 0.00149; pour l'acide crotonique, $C^4H^6O^2$, 0.00204, etc.

Si ces acides sont plus facilement oxydables par rapport aux acides saturés, il faut en chercher la raison dans la double liaison (**125**).

Par oxydation, la molécule se scinde en deux acides saturés; on a donc ainsi un moyen pour déterminer la position de la double liaison dans la molécule : par fusion à l'air, en présence de potasse, on obtient aussi un dédoublement de la molécule, avec formation d'acides gras saturés :

$$\begin{array}{r|l} C^nH^{2n+1}CH: & CH.COOH \\ KO & H \\ KO & H \\ O & \end{array} = C^nH^{2n+1}.C\left\{\begin{array}{l} O.\overline{H} \\ \overline{OK} \\ OK \end{array}\right. + CH^3.COOH.$$

Autrefois, on se servait souvent de ce moyen pour déterminer la position de la double liaison, en admettant que le dédoublement de l'acide s'effectue à la place initiale de cette liaison.

Or, plus tard, on dut reconnaître qu'il n'en était rien, mais que sous l'influence de la potasse fondante et même rien qu'en faisant bouillir ces composés avec une lessive de soude, la double liaison se déplaçait vers le groupe carboxyle.

Du reste, la fusion à la potasse n'est généralement pas un procédé indiqué, lorsqu'il s'agit de déterminer la constitution d'un corps.

Acide acrylique, $CH^2 = CH.COOH$.

140. On a obtenu cet acide au moyen de l'acide propionique-β-iodé, $CH^2I.CH^2.COOH$, par soustraction de HI, ou encore par oxydation de l'alcool allylique (**135**). Il constitue un liquide à odeur piquante, bouillant à 140°. On peut le réduire en acide propionique au moyen de l'hydrogène naissant.

Acides crotoniques, $C^4H^6O^2$.

141. On connaît plusieurs acides répondant à la formule $C^4H^6O^2$. Les acides suivants sont théoriquement possibles :

1° $CH^2=CH.CH^2.CO^2H$; 2° $CH^3.CH=CH.CO^2H$;

3° $CH^2=C\begin{cases}CH^3\\CO^2H\end{cases}$ et 4° $\begin{matrix}CH^2\\|\\CH^2\end{matrix}\!\!>\!CH.CO^2H$.

Mais, en réalité, on connaît cinq acides isomères $C^4H^6O^2$.

L'acide **1**, acide vinylacétique, a été obtenu synthétiquement par l'action de l'acide carbonique sur le bromure d'allylmagnésium et décomposition du produit primaire par l'eau acidulée :

$$\underset{\text{bromure d'allylmagnésium.}}{CH^2:CH.CH^2.MgBr} + CO^2 = CH^2:CH.CH^2.CO^2MgBr,$$

$$CH^2:CH.CH^2.CO^2MgBr + H^2O = CH^2:CH.CH^2.CO^2H + MgBrOH.$$

acide vinylacétique.

On devrait s'attendre à ce que cet acide prenne naissance, lorqu'on fait agir l'iodure d'allyle sur le cyanure de potassium et qu'on saponifie ensuite le nitrile ainsi formé :

$$\underset{\text{iodure d'allyle.}}{CH^2=CH.CH^2I} \longrightarrow CH^2=CH.CH^2.CN \longrightarrow CH^2=CH.CH^2.CO^2H.$$

Or, en réalité, on obtient de cette façon l'acide **2**, l'*acide crotonique solide* (point de fusion 71°, point d'ébullition 180°). Car, par oxydation ménagée au moyen du permanganate, il donne de l'acide oxalique $HO^2C—CO^2H$. La double liaison s'est donc déplacée dans les réactions ci-dessus (**139**).

Le cyanure d'allyle répond à la formule $CH^2:CH.CH^2.CN$; car sa réfraction moléculaire a la valeur normale calculée. Si sa formule était $CH^3.CH=CH.C\equiv N$, la réfraction moléculaire devrait présenter une exaltation (**132**), car le composé posséderait alors un système conjugué de multiples liaisons.

Il faut attribuer également la formule de constitution **2** à l'*acide isocrotonique* (point de fusion 15°5, point d'ébullition 172°). Car, d'une part, on peut le réduire (comme l'acide crotonique solide) en acide butyrique-n ; il en résulte qu'il contient aussi une chaîne de carbone normale ; d'autre part, il donne, par oxydation ménagée, également de l'acide oxalique.

Les formules de constitution ordinaire ne suffisent donc pas pour

rendre compte des conditions d'isomérie de ces deux acides. Comme nous le verrons plus tard (**167**), il faut, pour cela, avoir recours à un autre procédé.

On obtient un acide répondant à la formule 3, en partant de l'acide isobutyrique bromé, par soustraction de HBr :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CBr.CO^2H - HBr = \begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C.CO^2H\,;$$

c'est l'*acide métacrylique*. Voir au § **169** ce qui concerne l'acide 4, acide triméthylène-carbonique.

Acide oléique, $C^{18}H^{34}O^2$.

142. On peut obtenir ce composé par saponification de certaines huiles et graisses molles. Pour les séparer des acides saturés, des acides stéarique et palmitique, qui sont aussi mis en liberté lorsqu'on traite ainsi les graisses, on prépare le sel de plomb de l'acide oléique, qui, contrairement aux sels de plomb des acides saturés, est facilement soluble dans l'éther. Une fois le sel de plomb obtenu, on peut en extraire l'acide oléique au moyen des acides.

L'acide oléique fond à $+14°$; il est inodore et a une consistance huileuse à température ordinaire. Il s'oxyde facilement à l'air et peut être distillé sans décomposition sous pression fortement réduite, mais non pas à la pression ordinaire.

L'acide oléique possède une chaîne de carbone normale; car, par réduction, il se transforme en acide stéarique.

Krafft a démontré que la structure de l'acide stéarique était normale, en le transformant, comme nous allons le voir, progressivement en acides à nombre de carbone inférieur. On soumet un mélange à molécules égales de stéarate et d'acédate de baryte à la distillation sèche dans le vide. On obtient ainsi la cétone $C^{17}H^{35}.CO.CH^3$.

$$C^{17}H^{35}\boxed{COOba + baO.}OC.CH^3 \text{ —— } C^{17}H^{35}CO.CH^3.$$

L'oxydation de cette cétone donne de l'acide acétique et un acide $C^{17}H^{34}O^2$. Il en résulte que la cétone doit contenir un groupement CH^2 dans le voisinage immédiat du groupe carbonyle, c'est-à-dire qu'elle doit avoir comme formule : $C^{16}H^{33}.CH^2.CO.CH^3$; car, dans ce cas seulement, il peut se former, par oxydation, un acide à 17 atomes de carbone. Cet acide, $C^{17}H^{34}O^2$ (acide margarique), a été transformé de la même façon en cétone $C^{16}H^{33}.CO.CH^3$, et par oxydation de celle-ci, on a obtenu un acide $C^{16}H^{32}O^2$. $C^{17}H^{34}O^2$, doit

donc être $C^{15}H^{31}.CH^2COOH$ et $C^{18}H^{36}O^2$, pour la même raison, $C^{15}H^{31}CH^2.CH^2.COOH$. L'acide $C^{16}H^{32}O^2$ a de nouveau été transformé en cétone, etc., et ces transformations ont été répétées jusqu'à ce qu'on fût arrivé à un acide dont on savait, grâce à sa synthèse (**143**), que la chaîne de carbone était normale, c'est-à-dire à l'acide caprique $C^{10}H^{20}O^2$.

On peut démontrer l'existence d'une double liaison dans l'acide oléique, par addition de brome et par oxydation au moyen du permanganate de potassium en solution étendue. Cette double liaison se trouve au milieu de la molécule, la formule de constitution de l'acide oléique étant la suivante :

$$CH^3(CH^2)^7.CH=CH.(CH^2)^7.CO^2H;$$

ceci résulte de ce qu'elle donne, lorsqu'on l'oxyde avec précaution, de l'acide pélargonique, $C^8H^{17}.CO^2H$ et de l'acide azélaïque, $CO^2H(CH^2)^7CO^2H$.

Au point de vue industriel, une *méthode de durcissement des graisses et huiles molles* a gagné une importance considérable (variation de la méthode *Sabatier-Senderens*). On ajoute à l'huile du nickel en poudre et fait passer un courant d'hydrogène à environ 200°, en agitant mécaniquement; l'hydrogène se trouve entièrement absorbé et transforme les acides gras non saturés contenus dans l'huile en acides saturés.

L'acide oléique subit une transformation très curieuse sous l'influence de l'acide azoteux, même lorsqu'on ne le met en contact qu'avec des traces de cet acide. Après un certain temps, il devient tout à fait solide et se transforme en une forme isomère, l'*acide élaïdique*. C'est ce qu'on appelle la *réaction élaïdique*. Elle consiste à faire passer dans l'acide oléique les vapeurs rutilantes (mélange de NO^2 et NO), qui se dégagent lorsqu'on chauffe l'acide azotique en présence de l'arsenic. La réaction se fait aussi en ajoutant de l'acide azotique de poids spécifique 1.25. L'*acide érucique*, $C^{22}H^{42}O^2$, qui appartient à cette série, est susceptible de subir la même transformation; sous l'influence de traces d'acide azoteux, il passe à l'état d'*acide brassidique* isomère.

L'acide élaïdique possède la même structure que l'acide oléique; la double liaison, en particulier, se trouve dans les deux corps au même endroit de la molécule; car les deux acides fixent facilement du brome et donnent ensuite, par perte de deux molécules HBr, le même acide $C^{18}H^{32}O^2$, *acide stéarolique :*

$C^{18}H^{34}O^2$	⟶	$C^{18}H^{34}Br^2O^2$	⟶	$C^{18}H^{32}O^2$.
acide oléique et élaïdique		dibromure		acide stéarolique

Par addition d'eau (1 mol.), ils se transforment aussi dans le même acide oxystéarique. Cette réaction s'effectue sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. L'isomérie de l'acide oléique et de l'acide élaïdique (ainsi que celle des acides érucique et brassidique) est donc analogue à celle des deux acides crotoniques (**141**).

II. — Acides $C^nH^{2n-4}O^2$ (série propiolique).

143. Les acides répondant à cette formule peuvent contenir dans leur molécule soit une triple liaison ou deux doubles liaisons. Dans le premier cas, les corps prennent naissance par l'action de l'acide carbonique sur les dérivés sodés des hydrocarbures acétyléniques; ainsi l'*acide propiolique :*

$$CH : CNa + CO^2 = CH : C.COONa.$$

Les acides ainsi formés contiennent la triple liaison à l'atome de carbone α. Les acides de ce genre se scindent très facilement, surtout dans le cas des sels d'argent, en redonnant le composé argentique de l'hydrocarbure acétylénique et CO^2.

Une méthode générale de préparation des acides à triple liaison consiste à fixer deux atomes de brome sur des acides à double liaison et à éliminer ensuite deux molécules HBr; par exemple :

$$\underset{\text{acide crotonique.}}{CH^3.CH = CH.COOH} \longrightarrow \underset{\text{acide butyrique dibromé.}}{CH^3.CHBr.CHBr.COOH}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{acide tétrolique.}}{CH^3.C : C.COOH.}$$

Les composés à triple liaison de carbone ont la propriété de fixer de l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique concentré; on obtient ainsi des cétones; —C≡C— devient — $CH^2.CO$—. L'acide stéarolique (**142**) donne ainsi un *acide cétostéarique* :

$$\underset{\text{acide cétostéarique.}}{C^8H^{17}.CO.(CH^2)^8.CO^2H.}$$

Par l'action de l'hydroxylamine sur l'acide cétostéarique, on obtient son oxime :

$$C^8H^{17}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}.(CH^2)^8.COOH.$$

Traitée par l'acide sulfurique concentré, cette oxime subit la transposition de Beckmann (**111**); il se forme ainsi, à côté d'autres produits, l'amide substituée

$$\begin{array}{l} C^8H^{17}.CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad NH.(CH^2)^8.COOH. \end{array}$$

Cette formule se déduit du dédoublement de cette amide, sous l'influence de l'acide chlorhydrique fumant, en acide pélargonique $C^8H^{17}.COOH$ d'une part, et en acide 9-aminononylique $NH^2.(CH^2)^8.COOH$ d'autre part. Elle confirme la formule indiquée ci-dessus pour les acides oléique et élaïdique, car ceux-ci peuvent être transformés, comme nous l'avons indiqué, en acide stéarolique.

Sur l'acide géranique à deux doubles liaisons, voir § **146**.

Aldéhydes et Cétones non saturées.

144. Le premier terme de cette série est l'acroléine, $CH^2 : CH.CHO$. Celle-ci s'obtient par déshydratation de la glycérine, de préférence au moyen du bisulfate de potasse $KHSO^4$ (**135**). Elle constitue un liquide incolore, bouillant à 52.4° et possède une odeur fortement pénétrante, à laquelle elle doit du reste son nom (de *acer* piquant et *oleum;* c'est à l'acroléine qu'est due l'odeur piquante que l'on observe en soufflant une chandelle de suif ou une lampe à huile, ou encore lorsqu'on laisse brûler des mets gras). Par réduction, elle donne de l'alcool allylique, dont on peut l'extraire par oxydation ; en l'oxydant, elle donne de l'acide acrylique.

Parmi les propriétés caractéristiques des aldéhydes, on retrouve dans l'acroléine la propriété, dont nous venons de parler, de donner des produits de réduction et d'oxydation, celle de se transformer en matière résineuse, sous l'influence des alcalis, et celle de donner des produits de condensation. Cette dernière propriété se manifeste très nettement dans l'acroléine, à tel point qu'en peu de jours ou même en quelques heures elle est déjà polymérisée. Grâce à la double liaison de carbone, les propriétés des aldéhydes ont subi un certain changement. On reconnaît ceci à la façon dont se comporte l'acroléine vis-à-vis de l'ammoniaque. La combinaison des deux corps s'effectue d'après l'équation suivante :

$$2C^3H^4O + NH^3 = C^6H^9NO + H^2O.$$

L'*acroléine-ammoniaque* est un composé amorphe, basique, facile-

ment soluble dans l'eau; son aspect et sa façon de se comporter vis-à-vis de l'eau rappellent la glu.

L'acroléine ne se combine pas, comme les aldéhydes saturées, à une seule molécule de bisulfite de soude, mais à deux molécules. Ainsi combinée, elle ne peut plus être régénérée par les acides, ceux-ci n'éliminant qu'une molécule de $NaHSO^3$. Il faut donc admettre que l'autre molécule a été fixée par la double liaison.

145. L'*aldéhyde crotonique*, $CH^3.CH:CH.CHO$, s'obtient au moyen de l'aldol, $CH^3.CH\boxed{OH|CH|H}.C\overset{H}{O}$ (**115**), par élimination d'eau; celle-ci a lieu déjà en chauffant à 140°. L'aldéhyde crotonique est un liquide bouillant à 104-105°; par oxydation au moyen de l'oxyde d'argent, elle se transforme en acide crotonique solide. On en déduit ainsi la constitution indiquée plus haut.

L'*aldéhyde propargylique*, $CH\equiv C.CH$ s'obtient en fixant deux atomes de brome sur l'acétal de l'acroléine et en éliminant ensuite par la potasse deux HBr de ce produit d'addition :

$$\underset{\text{acétal de l'acroléine.}}{CH^2:CH.C\overset{H}{(OC^2H^5)^2}} \longrightarrow \underset{\text{dibromure.}}{CH^2Br.CHBr.C\overset{H}{(OC^2H^5)^2}} \longrightarrow \underset{\text{acétal de l'aldéhyde propargylique.}}{CH\equiv C.C\overset{H}{(OC^2H^5)^2}}.$$

L'aldéhyde elle-même s'obtient en chauffant ce dernier acétal en présence d'acide sulfurique étendu; c'est un liquide bouillant à 59-61°, il attaque les muqueuses aussi énergiquement que l'acroléine.

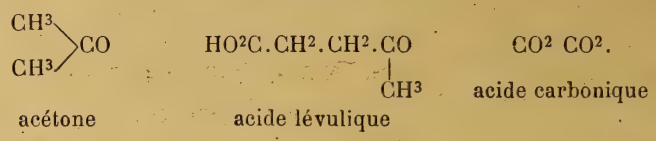
Sa façon de se comporter vis-à-vis des alcalis est assez curieuse; ces derniers la scindent en acétylène et acide formique :

$$CH\equiv C.C\overset{H}{O} + NaOH = CH\equiv CH + C\overset{H}{O}ONa.$$

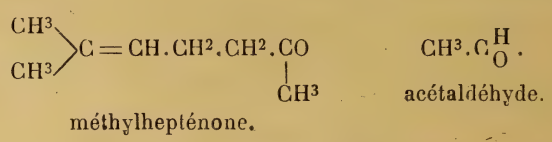
146. Le *citral*, $C^{10}H^{16}O$, est une aldéhyde non saturée très importante; il est caractérisé par une odeur agréable. Il se rencontre dans les essences d'un grand nombre de plantes, par exemple dans l'essence de lemon grass, de citron, etc., et en constitue le principe odorant. A température ordinaire, il est liquide et bout à 110 112° sous une pression de 12 mm. Le caractère aldéhydique du citral se reconnaît au fait qu'il se laisse réduire en alcool (*géraniol*) et oxyder en un acide à même nombre d'atomes C (*acide géranique*). La structure du citral est la suivante :

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!\!>C=CH.CH^2.CH^2.\underset{\underset{CH^3}{|}}{C}=CH.C\overset{H}{O};$$

car, par oxydation, il fournit de l'acétone, de l'acide lévulique (**232**) et de l'acide carbonique; la molécule se scinde aux endroits des doubles liaisons :

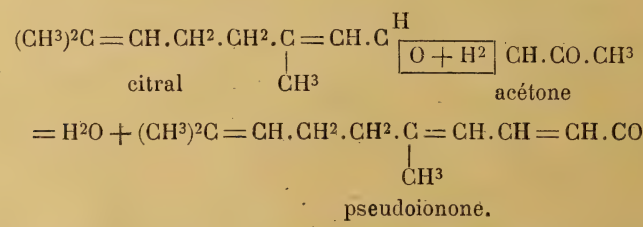


De plus en le faisant bouillir avec une solution de potasse, il fixe une molécule d'eau et se scinde en méthylheptènone et acétaldéhyde :

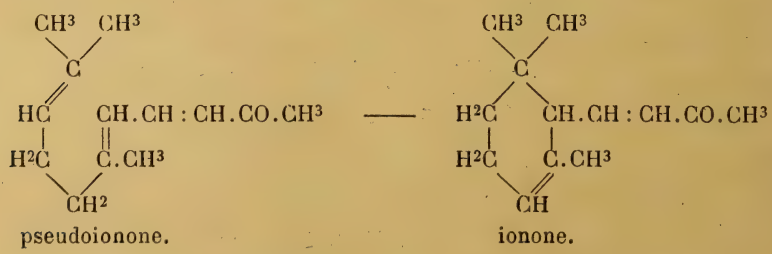


L'oxydation scinde cette méthylheptènone également en acétone et acide lévulique; ainsi se manifeste sa structure. Cette dernière a, du reste, été établie aussi par synthèse.

Lorsqu'on traite le citral par l'acétone et la baryte, il se forme un produit de condensation, la *pseudoionone :*



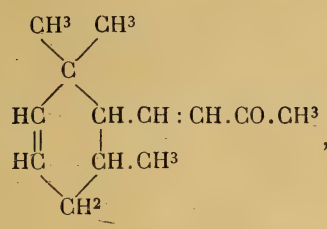
En la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, elle se transpose en ionone :



sa structure est établie avec certitude par le dédoublement de la molécule. L'ionone se prépare industriellement; elle constitue un principe odorant

très agréable, qui possède une odeur intense de violette et est très voisin de l'arome de la violette naturelle, l'*irone*.

On attribue à l'irone la constitution suivante :



qui ne diffère de celle de l'ionone que par la place de la double liaison dans la chaîne hexagonale de carbone.

DÉRIVÉS POLYHALOGÉNÉS

I. — Dérivés halogénés polyvalents du méthane.

147. Les composés halogénés qui dérivent des hydrocarbures saturés par substitution d'un seul atome d'hydrogène par un halogène, c'est-à-dire les alcoylhalogènes, ont été étudiés au § **58**. Il nous reste maintenant à considérer les composés qui prennent naissance par substitution de plusieurs atomes d'hydrogène.

Dans le *méthane*, tous les quatre atomes d'hydrogène peuvent être successivement remplacés par l'action *directe* du chlore ou du brome, favorisée par l'action solaire. L'iode n'a pas d'action sur le méthane (ni, en général, sur les hydrocarbures C^nH^{2n+2}); l'action du fluor est extrêmement violente et la substitution complète.

Cependant, ce n'est point la voie que l'on suit pratiquement pour préparer des composés, tels que CH^2X^2, CHX^3 ou CX^4. On part, à cet effet, des dérivés trihalogénés, qui s'obtiennent aisément par d'autres procédés; sous l'action plus énergique du chlore ou du brome, ils peuvent, d'une part, être transformés facilement en tétrachlorure ou tétrabromure de carbone; par réduction, d'autre part, en méthane halogéné. Les composés CHX^3 ont en médecine un emploi très étendu et sont, pour cette raison, préparés en grand.

148. Le chloroforme s'obtient par distillation d'alcool éthylique en présence de chlorure de chaux. On admet que l'action simultanément chlorurante et oxydante de ce dernier transforme l'alcool en aldéhyde, qui, par la suite, passe à l'état d'aldéhyde trichlorée $CCl^3.CHO$ (chloral). Ce composé se scinde sous l'action des bases, par conséquent, dans ce cas, sous l'action de la chaux caustique contenue dans le chlorure de chaux, en donnant du chloroforme et de l'acide formique (Voir **201**).

Le chloroforme est un liquide limpide, il se solidifie à — 70°, bout à + 61°, son poids spécifique est de 1.498 à 15°. Il possède une odeur particulière, une saveur sucrée et est peu soluble dans l'eau. Simpson a découvert, en 1847, qu'en respirant sa vapeur, la sensibilité se trouvait complètement suspendue; aussi l'emploie-t-on comme narcotique dans les opérations chirurgicales. Extérieurement, il produit l'anesthésie locale (en cas de maux de dents, etc.).

Toutefois, son emploi n'est pas dépourvu de danger. Malgré la grande expérience acquise dans l'application du chloroforme, il se produit de temps à autre des cas mortels, dus à la narcose au chloroforme. Aussi, l'emploi de l'éther comme anesthésique a-t-il de nouveau repris; il semble exposer à des dangers moins grands et les effets qui suivent son application sont aussi moins désagréables.

Le chloroforme est un composé assez instable. Sous l'influence de la lumière, il se transforme en chlore, acide chlorhydrique et oxychlorure de carbone $COCl^2$. Ce dernier se forme aussi, lorsque des vapeurs de chloroforme sont mises au contact d'une flamme. L'addition d'un peu d'alcool (1 0/0) et la conservation dans l'obscurité diminuent cette tendance à la décomposition. Cet effet de conservation, dû à l'alcool, doit probablement être attribué à un ralentissement catalytique de la réaction de décomposition.

Les atomes d'halogène du chloroforme se prêtent à la double décomposition; au contact de l'alcoolate de sodium, par exemple, il se forme de l'orthoformiate d'éthyle :

$$CH\boxed{Cl^3 + 3Na}O.C^2H^5 = CH(OC^2H^5)^3 + 3NaCl.$$

L'acide formique lui-même peut être préparé par l'action des alcalis sur le chloroforme; on admet que dans ce cas l'acide orthoformique, lui-même inconnu, existe comme produit intermédiaire. Or, lorsqu'on emploie une solution aqueuse de potasse à 40 0/0, il se dégage de l'oxyde de carbone; peut-être se fait-il, dans ce cas, comme produit intermédiaire, le méthylène chloré CCl^2, non isolé encore.

En chauffant avec de l'ammoniaque et un peu de potasse alcoolique, les trois atomes de chlore sont substitués par de l'azote et il en résulte du cyanure de potassium.

Nous avons déjà parlé au § **83** de la formation des isonitriles au moyen du chloroforme, de la potasse alcoolique et des amines primaires.

Sous l'action de décharges électriques, le chloroforme donne naissance à quelques hydrocarbures chlorés plus élevés, tels que C^2Cl^4, C^2Cl^5, C^2Cl^6, C^3HCl^7.

Le *chlorure de méthylène*, CH^2Cl^2, s'obtient par réduction du chloroforme au moyen du zinc et de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique. Il est liquide bout à 40° et a un poids spécifique de 1.337.

Le *méthane tétrachloré*, CCl^4 — appelé généralement tétrachlorure de carbone — s'obtient en faisant agir des vapeurs de chlorure de soufre, mélangées á du chlore, sur du charbon à une température dépassant 900°. Il se forme, comme produit intermédiaire, du sulfure de carbone que le chlore décompose en CCl^4 et S^2Cl^2. Le tétrachlorure de carbone est un liquide, qui bout à 76° et possède le poids spécifique 1.593 à 20°. En chauffant à 250°, en présence d'une grande quantité d'eau, il se forme HCl et CO^2.

Tous ces composés ont, comme on le voit, un poids spécifique élevé. Il l'est encore davantage pour les dérivés bromés et iodés correspondants.

Le *bromoforme*, $CHBr^3$, se prépare d'une façon analogue à celle du chloroforme. Point de fusion + 7.8°, point d'ébullition 151°, poids spécifique 2.094 à 15°. Il s'emploie en thérapeutique.

Iodoforme, CHI^3.

149. Ce composé important s'obtient également en partant de l'alcool, lorsqu'on traite ce dernier par l'iode et KOH ou CO^3K^2. On n'a pas réussi à isoler le produit intermédiaire, l'iodal, $CI^3.CHO$, qui correspondrait à celui qui prend naissance dans la préparation du chloroforme.

A la place de l'alcool, on emploie souvent, comme point de départ pour la préparation de l'iodoforme (et aussi du chloroforme), l'acétone, qui est moins coûteuse.

L'iodoforme se prépare actuellement aussi par voie électrolytique. On emploie pour cela une solution aqueuse, qui contient dans 400 cm^3 60 gr. KI, 20 gr. de soude et 80 cm^3 d'alcool. On maintient la température entre 60-65°. Dans l'électrolyse de cette solution, l'iode est mis en liberté à l'anode, de sorte que l'alcool CO^3K^2 et l'iode se trouvent en présence l'un de l'autre, comme l'exige la préparation de l'iodoforme. D'après ce procédé, on peut transformer environ 80 0/0 de l'iode, contenu dans l'iodure de potassium employé, en iodoforme. Le reste de l'iode se retrouve en partie à l'état d'iodate de potassium. Toutefois, la formation d'iodate peut être notable-

ment limitée, si l'on entoure de papier parchemin la cathode à laquelle se forme la potasse : on empêche ainsi que la potasse ne réagisse avec l'iode mis en liberté à l'anode.

L'iodoforme est solide ; il cristallise en petites tables hexagonales, jaune citron, possède une saveur sucrée et une odeur particulière, qui rappelle celle du safran ; il se sublime très facilement et fond à 119°.

Grâce à ces propriétés caractéristiques, sa formation constitue un moyen très pratique pour déceler l'alcool. Il faut, cependant, tenir compte du fait que différents autres corps donnent de l'iodoforme, lorsqu'on les traite de la même façon; ce sont, entre autres, l'aldéhyde, l'acétone, en général des corps qui contiennent le groupement $CH^3.C$ fixé à l'oxygène. La *réaction de l'iodoforme* s'effectue, en ajoutant à la liqueur, dans laquelle on recherche de l'alcool, d'abord de l'iode et ensuite de la potasse avec précaution, jusqu'à ce que la coloration de l'iode disparaisse. Si l'on se trouve en présence d'une grande quantité d'alcool, il se fait aussitôt un précipité jaune d'iodoforme; lorsqu'il n'y en a que des traces, le précipité ne se fait qu'après un certain temps.

Grâce à cette réation, on a pu caractériser la présence de traces d'alcool dans l'eau de source et l'eau de pluie. Mais l'alcool qui y est contenu doit préalablement être concentré autant que possible, par plusieurs distillations fractionnées ; on recueille à chaque fois la portion du liquide qui passe d'abord.

L'iodoforme s'emploie comme antiseptique dans le traitement des plaies. Il est curieux, toutefois, que lui-même ne tue pas les bactéries, mais que son action s'exerce sur les microorganismes, grâce à une décomposition préalable, qui a lieu sous une action de fermentation, due aux sécrétions de la plaie et favorisée par la chaleur du corps.

L'*iodure de méthylène* s'obtient par réduction de l'iodoforme au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore (pour la régénération de HI).

C'est un liquide incolore, de poids spécifique élevé : 3.292 à 18°.

II. — Dérivés halogénés des homologues du méthane.

150. On conçoit qu'ici un grand nombre d'isomères sera possible.

Nous avons déjà donné les modes de formation d'un certain nombre de dérivés halogénés appartenant à ce groupe, par exemple ceux des composés $C^nH^{2n+1}CHX^2$, qui prennent naissance par l'action de PCl^5 sur les aldéhydes, ceux de $C^pH^{2p+1}.CX^2.C^qH^{2q+1}$, qui prennent naissance par

l'action de PCl^5 sur les cétones. Les composés, dans lesquels deux atomes d'halogène sont fixés à deux atomes de carbone voisins, s'obtiennent par addition d'halogène aux hydrocarbures C^nH^{2n}; ceux à quatre atomes d'halogène, et dans lesquels chaque fois deux halogènes sont fixés à des atomes C voisins, s'obtiennent par addition d'halogène aux hydrocarbures à triple liaison; enfin, les dérivés halogénés du type

$$C^pH^{2p+1}.CHX.CHX.C^rH^{2r}.CHX.CHX.C^mH^{2m+1}$$

prennent naissance par addition d'halogène aux hydrocarbures C^nH^{2n-4} qui contiennent deux doubles liaisons, etc.

Une méthode générale de préparation des composés halogénés consiste à partir des hydrocarbures saturés, dans lesquels on substitue un atome d'hydrogène par un halogène et élimine ensuite HX, en traitant par la potasse alcoolique. L'hydrocarbure C^nH^{2n} ainsi obtenu fixe de l'halogène; on élimine de nouveau HX, fixe de l'halogène, et ainsi de suite ; par exemple :

$$CH^3.CH^3 \longrightarrow CH^3.CH^2Cl \longrightarrow CH^2:CH^2 \longrightarrow CH^2Cl.CH^2Cl \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CHCl:CH^2 \longrightarrow CHCl^2.CH^2Cl \longrightarrow CCl^2:CH^2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CCl^3.CH^2Cl \longrightarrow CCl^2:CHCl \longrightarrow CCl^3.CHCl^2 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow CCl^2:CCl^2 \longrightarrow CCl^3.CCl^3.$$

Une autre méthode générale de préparation des dérivés bromés, due à V. Meyer est basée sur l'action directe du brome sur les hydrocarbures C^nH^{2n+2}, en présence d'une petite quantité de bromure de fer anhydre ou plus simplement de fil de fer.

La substitution par le brome, d'après cette méthode, s'effectue de telle façon, que chaque atome de carbone d'une chaîne normale ne fixe qu'un seul atome de brome. Le propane-n, par exemple, donne $CH^2Br.CHBr.CH^2Br$; cette formule résulte de l'identité de ce composé avec la tribromhydrine, c'est-à-dire le produit d'addition de brome du bromure d'allyle $CH^2:CH.CH^2Br$.

Lorsque, dans un hydrocarbure C^nH^{2n+2}, il y a déjà un grand nombre d'atomes d'hydrogène substitués par le chlore ou le brome, on ne pourra plus substituer d'hydrogène par l'action directe d'un halogène. Ainsi, le chlore n'agit plus sur l'éthane pentachloré. Mouneyrat, cependant, a observé que la substitution s'effectuait facilement, si l'on ajoute un peu de chlorure d'aluminium. Ce dernier élimine d'abord de l'acide halogéné; l'éthane pentachloré donne avec $AlCl^3$ de l'éthylène tétrachloré, et ensuite il y a fixation d'halogène à la double liaison formée ; il se fait ainsi, dans le cas présent, de l'éthane hexachloré.

151. Les composés, dans lesquels l'halogène est fixé à un atome de carbone final, sont désignés par un ω que l'on place après leur nom; quand l'halogène est fixé aux autres atomes de carbone, ceux-ci sont désignés par α, β, etc.; par exemple : $CH^2Br.CH^2.CH^2Br$ est le *propane dibromé* ω-ω'; $CH^2.CHBr.CH^2Br$ est le *propane dibromé* ω-α.

Parmi les nombreux composés de ce groupe, nous en étudierons quelques-uns plus spécialement.

Le *chlorure d'éthylène*, $CH^2Cl.CH^2Cl$, porte aussi le nom d'*huile* ou *liqueur des Hollandais;* il a été préparé à la fin du XVIIIe siècle par DEIMAN, BONDT, PAETS VAN TROOSTWIJK et LAUWERENBURGH, au moyen de l'éthylène et du chlore. C'est un liquide bouillant à 84°9, son poids spécifique est de 1.28 à 0°.

Le *tétrachloréthane*, $CHCl^2.CHCl^2$, s'obtient maintenant industriellement au moyen du chlore et de l'acétylène, en employant le chlorure d'antimoine comme catalyseur; il bout à 147°. Bouilli en présence de chaux et d'eau, il perd HCl et donne du *trichloréthylène*, $CCl^2 : CHCl$, qui bout à 88°. Lorsqu'on traite le tétrachloréthane, en suspension dans l'eau, par la poudre de zinc, il se produit un élèvement de température et il distille du *dichloréthylène* pur, $CHCl = CHCl$ (point d'ébull. 55°). Toutes ces substances sont d'excellents moyens d'extraction des graisses et des huiles; elles dissolvent également le soufre avec grande facilité et s'emploient, à cet effet, dans la vulcanisation du caoutchouc.

L'*éthane perchloré*, C^2Cl^6, s'obtient par union directe du carbone et du chlore, lorsqu'on fait jaillir un arc électrique intense entre deux pointes de charbon dans une atmosphère de chlore.

Le *bromure d'éthylène* est utilisé fréquemment dans les synthèses; il s'emploie aussi comme dissolvant. On l'obtient en faisant passer de l'éthylène dans du brome que l'on a recouvert d'une couche d'eau (pour éviter des pertes de brome). L'éthylène est facilement absorbé. Le bromure d'éthylène est un liquide incolore, à odeur agréable; à + 8°, il est solide; il bout à 131°. Son poids spécifique à 15° est de 2.189.

Le *bromure de triméthylène*, $CH^2Br.CH^2.CH^2Br$ (propane dibromé ω-ω'), joue un certain rôle dans les synthèses; il s'obtient par fixation de HBr sur le bromure d'allyle $CH^2 : CH.CH^2Br$ (qu'on obtient au moyen de l'alcool allylique). En se basant sur ce mode de formation, on pourrait aussi lui attribuer la constitution suivante : $CH^3.CHBr.CH^2Br$. Mais alors il serait identique au produit d'addition de brome du propylène $CH.CH : CH^2$. Or, il n'en est rien, et il faudra donc lui attribuer la formule de constitution indiquée. Le bromure de triméthylène est liquide, bout à 165°; son poids spécifique est de 1.974 à 17°.

III. — Alcools polyvalents.

152. Lorsque, dans un hydrocarbure saturé, plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par des hydroxyles, il y a deux possibilités : plusieurs groupes hydroxyle sont fixés à un atome de carbone, ou chaque groupe

hydroxyle est fixé à un atome de carbone particulier. On devrait s'attendre à pouvoir préparer des combinaisons de la première catégorie, par échange des atomes d'halogène dans les composés $R.CHX^2$, $R.CX^3$, $R.CX^2.R'$ contre des hydroxyles. Or, si l'on essaie de les obtenir de cette manière, en faisant agir d'abord l'acétate d'argent sur ces dérivés halogénés, puis en saponifiant les produits obtenus (**125**), on s'aperçoit que des acétates tels que $R.CH<^{OC^2H^3O}_{OC^2H^3O}$ s'obtiennent avec facilité et sont mêmes stables, mais que, par saponification, on n'obtient pas l'alcool $R.CH(OH)^2$, mais de l'aldéhyde, par suite de l'élimination d'une molécule d'eau. De plus, lorsqu'on traite des composés de formule $R.CCl^3$ par l'alcoolate de sodium, on obtient les *orthoéthers* $R.C\ (OC^2H^5)^3$; mais, en les saponifiant, on n'obtient pas $R.C\ (OH)^3$, mais l'acide correspondant, par suite d'élimination d'eau.

On connaît des éthers de composés divalents, tels que $CH^3.CH<^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$; ce sont les *acétals* (**112**). Or, si l'on saponifie ces derniers, on n'obtient pas non plus $R.CH(OH)^2$, mais une aldéhyde. Il en résulte que *les composés contenant plus d'un groupe hydroxyle au même atome de carbone ne sont pas stables*. Nous verrons, cependant, plus tard que, dans quelques cas assez rares, de pareils composés ont pu être obtenus.

On connaît un grand nombre de composés contenant plusieurs hydroxyles, mais un seul à chaque atome de carbone. Nous allons en décrire quelques-uns plus particulièrement.

1. *Glycols* (*alcools divalents*).

153. Ces composés s'obtiennent de la même façon que les alcools monovalents, en partant des dérivés halogénés correspondants ; par exemple :

$$CH^2Br.CH^2.CH^2Br + 2H^2O = CH^2.OH.CH^2.CH^2OH + 2HBr.$$

bromure de triméthylène. glycol triméthylénique.

L'échange d'halogène contre de l'hydroxyle peut être effectué par double décomposition au moyen de l'acétate d'argent ou d'un acétate alcalin et par saponification du diacétate ainsi obtenu, ou encore par ébullition en présence d'une solution de carbonate de soude ou d'eau et d'oxyde de plomb.

Les glycols du type R.CHOH.CHOH.R, dans lesquels les atomes de carbone hydroxylés sont directement fixés les uns aux autres, prennent naissance au moyen des oléfines, soit par addition préalable de brome ou par addition directe de deux groupes OH, ce qui peut s'effectuer par

oxydation ménagée au moyen du permanganate de potasse. Dans ces conditions, l'éthylène donne naissance au *glycol :*

$$CH^2 = CH^2 + H^2O + O = CH^2OH - CH^2OH.$$

Un autre mode de préparation des glycols de ce type consiste à réduire les cétones. A côté de la formation d'alcools secondaires, il y a, dans ces conditions, condensation de deux molécules; chaque molécule de cétone ne fixe qu'un seul atome d'hydrogène et les deux radicaux non saturés se réunissent :

$$\begin{matrix} CH^3.CO.CH^3 \\ CH^3.CO.CH^3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH^3.C(OH).CH^3 \\ CH^3.C(OH).CH^3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH^3.C(OH).CH^3 \\ | \\ CH^3.C(OH).CH^3 \end{matrix}$$

Les glycols ainsi formés portent le nom de *pinacones;* celle obtenue en partant de l'acétone est désignée, en général, simplement par pinacone. La réduction peut s'effectuer en solution aqueuse au moyen du sodium ou par électrolyse. La formation simultanée d'alcools secondaires, qui a toujours lieu lorsqu'on emploie ce procédé de réduction, peut être évitée en s'adressant à une autre méthode de préparation des pinacones au moyen des cétones, préparation qui repose sur l'action de l'amalgame de magnésium. Ainsi, si l'on dissout environ 10 °/₀ de sublimé dans de l'acétone exempte d'eau et qu'on met cette solution en contact avec une bande de magnésium, il se fait de l'amalgame de magnésium, qui agit sur l'acétone de la façon suivante :

$$2\,CH^3.CO.CH^3 + Mg = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!\!-\!C<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \quad (\text{O.Mg.O}).$$

Ce produit d'addition est décomposé par l'eau, avec formation de pinacone :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!\!-\!C<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \quad (\text{O.Mg.O}) + H^2O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).C(OH)<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} + MgO.$$

pinacone.

La pinacone, distillée en présence d'acide sulfurique étendu, subit une transposition intramoléculaire extrêmement remarquable ; elle donne la *pinacoline;* cette transposition peut s'appliquer par le changement de position d'un groupe hydroxyle et d'un groupe méthyle :

$$(CH^3)^2.C(OH).C<\!\!\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ OH \end{matrix} \longrightarrow (CH^3)^3.C.C<\!\!\begin{matrix} O\,|\,H \\ OH \\ CH^3 \end{matrix} - H^2O = (CH^3)^3C.CO.CH^2.$$

pinacone. pinacoline.

La structure de la pinacoline résulte, entre autres, de sa synthèse au

moyen du chlorure de l'acide triméthylacétique $C(CH^3)^3.COCl$ et du zinc-méthyle (**108.4**).

Les glycols sont, en général, des liquides épais, incolores, de saveur sucrée ; de là leur nom (de γλυκύς, sucré). Leur point d'ébullition et leur poids spécifique sont notablement plus élevés que ceux des alcools monovalents à même nombre d'atomes de carbone. Le glycol le plus simple, $CH^2OH.CH^2OH$, découvert par Wurtz, bout à 197°5, l'alcool éthylique, à 78° ; le poids spécifique de ce glycol est de 1.128 à 0°, celui de l'alcool éthylique de 0.806 (à 0°).

Les hydroxyles des glycols se comportent absolument de la même façon que l'hydroxyle des alcools monovalents : substitution par les halogènes, formation d'éthers, d'éthers-sels, d'alcoolates, oxydation en aldéhyde et acide, ceci à condition qu'ils soient primaires.

Ces réactions peuvent s'appliquer soit à un soit aux deux hydroxyles ; on connaît, par exemple, des corps, comme la glycol-chlorhydrine $CH^2OH.CH^2Cl$, l'éther monoéthylique du glycol $CH^2OC^2H^5.CH^2OH$, l'éther diéthylique du glycol $CH^2OC^2H^5.CH^2OC^2H^5$, etc. Quelques propriétés des glycols, toutefois, sont dues à la présence de *deux* groupes hydroxyles, par exemple, la formation d'anhydride. Le premier terme, le glycol $CH^2OH—CH^2OH$, n'est pas susceptible de perdre directement de l'eau ; on n'obtient un composé C^2H^4O que si l'on remplace un groupe hydroxyle par Cl et élimine ensuite HCl :

$$\begin{array}{l} CH^2.Cl \\ | \\ CH^2OH \end{array} - HCl = \begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>O.$$

glycol-chlorhydrine. oxyde d'éthylène.

On attribue à cet anhydride, *oxyde d'éthylène*, la structure indiquée ci-dessus, parce qu'il donne du chlorure d'éthylène sous l'action de PCl^5, l'atome d'oxygène étant remplacé par deux atomes de chlore. Si ce corps répondait à l'autre structure possible, c'est-à-dire à $\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CHOH \end{array}$ (elle est toutefois moins probable *a priori*, **134**), l'action du pentachlorure de phosphore conduirait à un autre composé.

Quelques homologues supérieurs du glycol, dont les groupes hydroxyles sont séparés par 4 ou 5 atomes de carbone, donnent des anhydrides, auxquels on attribue une constitution analogue à celle de l'oxyde d'éthylène.

La propriété d'additionner de l'eau est bien moins prononcée pour

les homologues supérieurs de l'oxyde d'éthylène dont nous venons de parler.

2. *Alcools trivalents.*

154. La *glycérine*, $C^3H^5(OH)^3$, est l'alcool trivalent le mieux étudié. En se basant sur la règle que deux groupes hydroxyles ne peuvent exister au même atome de carbone, on ne peut attribuer à la glycérine que la structure suivante :

$$CH^2OH.CHOH.CH^2OH.$$

Cette structure se trouve confirmée par les preuves suivantes :

a) En soumettant l'alcool allylique à une oxydation ménagée au moyen de MnO^4K, il y a fixation de deux groupes OH à l'endroit de la double liaison :

$$CH^2 : CH.CH^2OH \longrightarrow CH^2OH.CHOH.CH^2OH.$$

b) La glycérine, $C^3H^8O^3$, donne, par oydation ménagée, d'abord de l'*acide glycérique*, $C^3H^6O^4$, de même que l'alcool éthylique, C^2H^6O, donne de l'acide acétique, $C^2H^4O^2$; la glycérine doit, par conséquent, contenir un groupe —CH^2OH. En soumettant l'acide glycérique à une oxydation plus énergique, il se forme de l'*acide tartronique*, $C^3H^4O^5$; il y a donc de nouveau substitution de deux atomes H par un atome O avec formation d'un nouveau groupe carboxyle. Il en résulte qu'il doit exister deux groupes —CH^2OH dans la molécule. La structure de la glycérine serait par conséquent :

$$CH^2OH(CH^2O)CH^2OH.$$

En tenant compte du fait que l'acide tartronique, $COOH(CH^2O)COOH$, possède encore des propriétés alcooliques, il faudra attribuer, dans cet acide, au groupe CH^2 la structure >CHOH. Aussi sommes-nous autorisés à admettre que dans la glycérine ce groupe —CH^2O possède également la structure —CHOH ; ainsi se trouve démontrée la formule de constitution indiquée ci-dessus.

c) Une autre preuve consiste dans la formation de la glycérine à partir de la tribromhydrine (**150**).

La glycérine est un liquide sirupeux, de saveur sucrée ; de là son nom (de γλυκερός, sucré) ; elle est incolore, très hygroscopique, miscible à l'eau et à l'alcool en toutes proportions, insoluble dans l'éther. Une fois qu'elle s'est solidifiée, les cristaux formés ne refondent qu'à + 17°. Son point

d'ébullition est de 290° ; son poids spécifique est de 1.265 à 15°. Toutes ses propriétés chimiqnes résultent de sa triple fonction alcoolique. Elle donne ainsi trois séries d'éthers-sels, suivant que l'éthérification se porte sur un, deux ou trois groupes hydroxyles.

La glycérine jouant dans la nature organique un rôle très important comme constituant des graisses, sa synthèse totale à partir des éléments était de grande importance théorique. Friedel et Silva y sont arrivés de la façon suivante : ils sont partis de l'acide acétique, qui peut être reproduit d'après plusieurs méthodes en partant des éléments (par exemple : acétylène + H^2O = aldéhyde **130**, qui donne de l'acide acétique par oxydation). L'acide acétique, soumis à la distillation sèche sous forme de sel de chaux, a fourni l'acétone, qui a été transformé, par réduction, en alcool isopropylique. Par soustraction d'eau, celui-ci a été transformé en propylène ; par addition de chlore, ce dernier a fourni du bichlorure de propylène et celui-ci, traité par le chlorure d'iode, a été transformé en trichlorhydrine. En chauffant ce corps en présence d'eau, on obtint enfin la glycérine :

$$\underset{\text{acide acétique}}{CH^3CO^2H} \longrightarrow \underset{\text{acétone}}{CH^3.CO.CH^3} \longrightarrow \underset{\text{alcool isopropylique}}{CH^3.CHOH.CH^3} \longrightarrow \underset{\text{propylène}}{CH^3.CH{=}CH^2} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{bichlorure de propylène}}{CH^3.CHCl.CH^2Cl} \longrightarrow \underset{\text{trichlorhydrine}}{CH^2Cl.CHCl.CH^2Cl} \longrightarrow \underset{\text{glycérine}}{CH^2OH.CHOH.CH^2OH.}$$

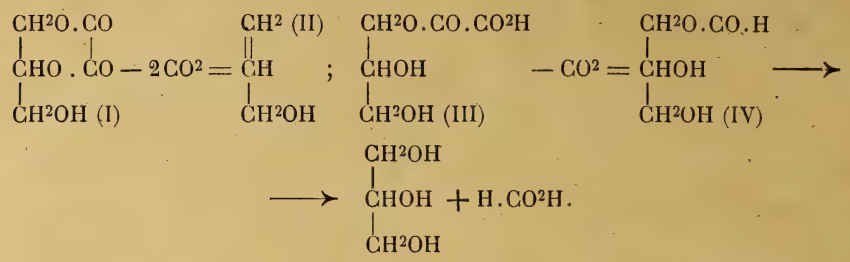
155. L'*acroléine* s'obtient au moyen de la glycérine, par élimination d'eau (à l'aide de SO^4KH) :

$$CH^2 - \overset{\overset{\boxed{OH \quad H}}{\cdot}}{C} - \overset{\cdot}{C}HOH ;$$

d'après cela, il devrait se former $CH^2{=}C{=}CHOH$, qui, toutefois, se transforme aussitôt en acroléine $CH^2{=}CH.C\overset{H}{O}$ (**135**).

Par l'*action de l'acide oxalique* ($CO^2H.\ CO^2H$) *sur la glycérine*, on obtient suivant les conditions dans lesquelles on opère, de l'*alcool allylique* ou de l'*acide formique;* les deux composés se préparent ainsi au laboratoire. Lorsqu'on dissout de l'acide oxalique anhydre dans un excès de glycérine à environ 50°, il se forme d'abord de l'oxalate glycérique (I); car, si l'on ajoute ensuite une solution alcoolique d'ammoniaque, il se forme de l'oxamide $(CONH^2)^2$, tout comme dans le cas des autres éthers-sels de l'acide oxalique. Puis, si l'on chauffe, il y a perte de deux molécules CO^2 et formation

d'alcool allylique (II). La quantité d'alcool ainsi obtenue est équivalente à la quantité d'oxamide qui se produit d'autre part dans le mélange.



Lorsqu'on se sert d'acide oxalique cristallisé (qui contient 2 H^2O), il se forme dans la première phase de la réaction l'éther oxalique acide de la glycérine (III), qui perd facilement 1 CO^2, lorsqu'on le chauffe, et se transforme en monoformine (monoformiate de glycérine, IV). Si l'on rajoute ensuite de l'acide oxalique, il y a mise en liberté d'acide formique qui passe à la distillation et il se forme de nouveau l'éther oxalique acide de la glycérine (III) ce qui ramène au début de la réaction. Une quantité déterminée de glycérine peut donc transformer des quantités infinies d'acide oxalique en acide formique, la glycérine étant toujours de nouveau obtenue.

156. La glycérine se rencontre dans la nature en quantité considérable sous forme d'éthers-sels (glycérides). Les graisses animales et végétales sont des triglycérides des acides gras supérieurs et de l'acide oléique. Elles constituent un facteur important dans notre alimentation. Par saponification de ces matières, on obtient de la glycérine et des acides gras (**90, 103**). La glycérine se trouve aussi en petite quantité dans le sang.

Inversement, on peut obtenir les graisses synthétiquement à partir de la glycérine et des acides gras. Ainsi Berthelot a obtenu la *tristéarine* en chauffant la glycérine en présence d'un excès d'acide stéarique à 200°, jusqu'à ce qu'il ne dégageait plus d'eau.

Beaucoup de graisses prennent, lorsqu'on les conserve longtemps, une odeur particulière, désagréable et une saveur repoussante ; on dit, dans ce cas, qu'elles sont *rances*. L'oxygène de l'air et l'action de la lumière en sont la cause. Les acides gras non saturés donnent ainsi naissance à d'autres acides, qui contiennent moins d'atomes de carbone dans leur molécule et possèdent cette odeur et cette saveur désagréables. Dans le corps animal, les graisses sont scindées en glycérine et acide gras pendant la digestion ; ce dédoublement a lieu sous l'influence d'une enzyme qui se trouve dans le pancréas.

157. La glycérine s'emploie industriellement à un très grand nombre d'usages, principalement à la préparation de la *nitroglycérine*. Cette désignation est inexacte, cet important explosif étant le trinitrate de la glycérine $\begin{array}{l} CH^2O.NO^2 \\ | \\ CHO.NO^2 \\ | \\ CH^2O.NO^2 \end{array}$ et, par conséquent, non pas un dérivé nitré (**74**).

Saponifié par les alcalis, le trinitrate donne de la glycérine et un azotate alcalin.

La nitroglycérine se prépare en traitant la glycérine par un mélange bien refroidi d'acide sulfurique concentré et d'acide azotique fumant, en proportion déterminée. Si l'on verse, après quelque temps, le mélange dans de l'eau, la nitroglycérine se sépare à l'état de liquide épais, huileux, que l'on peut purifier par des lavages à l'eau. Lorsque la nitroglycérine est absolument pure, elle ne se décompose pas spontanément. Elle possède une faible odeur, qui occasionne facilement des maux de tête.

Le poids spécifique de la nitroglycérine est 1.6; par refroidissement elle cristallise facilement et fond de nouveau à 2,2° en donnant la modification métastable ou à 13,3° en donnant la modification stable; car elle est dimorphe.

A l'état liquide, la nitroglycérine ne se prête pas aux usages industriels. Lorsqu'on la laisse s'absorber par de la silice, on obtient une masse pâteuse, la *dynamite*, qui contient généralement 75 0/0 de nitro-glycérine et 25 0/0 de silice. En dissolvant quelques parties de collodion (voir cellulose) dans de la nitroglycérine, on obtient une masse élastique (dont l'aspect rappelle la gomme), la *gélatine explosive*, qui a l'avantage sur la dynamite de ne laisser, après la détonation, aucun résidu solide. L'explosion de la dynamite est extrêmement rapide; aussi n'est-elle pas utilisable pour les armes à tir, celles-ci n'étant pas suffisamment résistantes à une pression si subite. Ses effets sont, comme on dit, « brisants ».

3. *Alcools tétra- et polyvalents.*

158. L'*érythrite*, $CH^2OH.CHOH.CHOH.CH^2OH$, alcool trétravalent, existe à l'état libre dans la nature. Chauffée avec de l'acide iodhydrique, elle donne de l'iodure de butyle normal-secondaire :

$$CH^3.CHI.CH^2.CH^3;$$

elle possède, par conséquent, une chaîne de carbone normale.

Parmi les alcools pentavalents, il faut citer l'*arabite* et la *xylite*, qui sont stéréoisomères. Il en est de même des alcools hexavalents, la *dulcite*

et la *mannite*, $C^6H^{14}O^6$, qui se rencontrent, toutes deux, dans la nature. Tous possèdent, ainsi qu'il résulte de leur réduction par l'acide iodhydrique, des chaînes de carbone normales; car ils donnent, comme l'érythrite, des iodures normaux secondaires. Par voie artificielle, on peut préparer ces alcools par réduction des aldéhydes ou cétones correspondantes.

La dulcite prend naissance par réduction du galactose, la mannite de la même façon en partant du mannose et du fructose.

Nous expliquerons plus tard (**218**) pourquoi on les considère comme stéréoisomères. Nous nous contenterons de faire remarquer ici que, dans ces alcools supérieurs, il y a des atomes de carbone asymétriques, que nous représentons en italiques dans les formules suivantes :

$CH^2OH.\mathit{C}HOH.CHOH.\mathit{C}HOH.CH^2OH$ arabyte, xylite

$CH^2OH.\mathit{C}HOH.\mathit{C}HOH.\mathit{C}HOH.\mathit{C}HOH.CH^2HO$ dulcite, mannite.

Les alcools supérieurs possèdent, en général, la propriété d'empêcher la précipitation des sels cupriques, ferriques et autres par les alcalis. Ainsi, une solution de sulfate de cuivre, additionnée de glycérine, ne donne pas de précipité d'hydroxyde de cuivre par la potasse. Ceci est dû à la substitution, dans ces alcools, des atomes d'hydrogène des hydroxyles par du métal; il se forme ainsi des composés métalliques solubles. Les propriétés acides de l'hydroxyle, qui font presque entièrement défaut dans les alcools monovalents, se trouvent donc considérablement augmentées, grâce à l'accumulation de ces groupes dans la molécule. La propriété de donner de pareils composés métalliques appartient non seulement aux alcools supérieurs, mais aussi à un très grand nombre d'autres corps, qui contiennent plusieurs hydroxyles.

IV. — Dérivés polyvalents contenant des groupes halogénés, hydroxylés, nitro ou amino.

159. Nous ne considérerons que quelques-uns des composés qui rentrent dans ce chapitre. On peut dire, d'une façon générale, que leur caractère chimique est déterminé par les groupes qu'ils contiennent.

On ne connaît pas de *composés contenant un halogène et un hydroxyle* à un même atome de carbone.

Dans le cas où l'on devrait s'attendre à leur formation, il y a aussitôt élimination d'acide halogéné et formation d'aldéhydes ou de cétones. Or, nous avons vu à plusieurs reprises qu'il existait des dérivés alcoylés de composés qui, eux-mêmes, sont inconnus, par exemple

les orthoéthers (**152**). Il en est de même dans ce cas; alors que des composés tels que $R-HC<^{Cl}_{OH}$ sont inconnus, il existe des corps $R-HC<^{Cl}_{OC^nH^{2n+1}}$. Ce sont les *éters chlorés*. Si l'on fait passer du chlore dans de l'éther éthylique, en ayant soin de refroidir et d'opérer dans l'obscurité (afin d'éviter une explosion), l'hydrogène est remplacé par du chlore; le produit monosubstitué possède la structure suivante :

$$CH^3.CH^2.O.CHCl.CH^3,$$

ainsi qu'il résulte de sa décomposition par l'acide sulfurique; dans ces conditions, il y a fixation d'une molécule d'eau et formation d'alcool, d'aldéhyde et d'acide chlorhydrique :

$$\begin{matrix} C^2H^5 \\ CH^3.CHCl \end{matrix}>O + \begin{matrix} H \\ | \\ HO \end{matrix} = \begin{matrix} C^2H^5.OH \\ + \\ CH^3.CH \end{matrix}<\begin{matrix} Cl \\ \\ OH \end{matrix} = CH^3.CHO + HCl.$$

On obtient des composés contenant des halogènes et des hydroxyles fixés à des atomes C différents, par substitution partielle des hydroxyles dans les alcools polyvalents par des halogènes. On désigne, en général, de tels composés sous le nom de *halogènehydrines*. La *dichlorhydrine* de la glycérine, $C^3H^5<^{Cl^2}_{(OH)}$, s'obtient en saturant une solution de glycérine dans l'acide acétique par l'acide chlorhydrique. Elle possède la formule symétrique :

$$CH^2Cl.CHOH.CH^2Cl;$$

car elle diffère de la dichlorhydrine, qui s'obtient par addition de chlore à l'alcool allylique et doit posséder, par conséquent, la formule $CH^2OH.CHCl.CH^2Cl$. En traitant la dichlorhydrine par la potasse, on obtient l'*épichlorhydrine*, à laquelle on attribue la constitution $\begin{matrix} CH^2.CH.CH^2Cl. \\ \diagup\!\!\!\!\diagdown \\ O \end{matrix}$

On obtient des *dérivés dinitrés* contenant les deux groupes nitro au même atome de carbone, en faisant agir l'azotite de potassium sur les dérivés nitro-bromés primaires :

$$CH^3.CHBrNO^2 + NO^2K = CH^3.CH(NO^2)^2 + KBr.$$

Ces dérivés dinitrés primaires possèdent le caractère acide (**313**); car l'atome d'hydrogène fixé à l'atome de carbone, auquel se trouvent les groupes nitro, peut très facilement être substitué par un métal.

Les *diamines*, dont les deux groupes amino se trouvent à des atomes de carbone différents, prennent naissance par la putréfaction de la viande, etc.; on les désigne, ainsi que d'autres substances basiques qui prennent naissance dans ces conditions, sous le nom de *ptomaïnes*. Parmi celles-ci, il faut citer la *cadavérine* (*pentaméthylènediamine*), $NH^2.CH^2(CH^2)^3.CH^2NH^2$, et la *putrescine* (*tétraméthylènediamine*), $NH^2CH^2.(CH^2)^2.CH^2NH^2$. On a obtenu ces composés synthétiquement et on a pu ainsi se rendre compte de leur structure.

Pour la synthèse de la pentaméthylènediamine, par exemple, on part du bromure de triméthylène, $Br.CH^2.CH^2.CH^2.Br$, qui, traité par le cyanure de potassium, donne le *cyanure de triméthylène*:

$$NC.CH^2.CH^2.CH^2.CN.$$

On réduit ce produit par le sodium et l'alcool bouillant; les deux groupes cyanogènes passent ainsi à l'état de CH^2NH^2 (**84**); il se forme donc une diamine :

$$\begin{array}{c} CN \\ | \\ (CH^2)^3 \\ | \\ CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH^2NH^2 \\ | \\ (CH^2)^3 \\ | \\ CH^2NH^2 \end{array}.$$

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate de la pentaméthylènediamine, elle perd une molécule d'ammoniaque et se transforme en *pipéridine*, qui se comporte comme une amine secondaire saturée; c'est pour cela (et pour d'autres raisons, voir § **382**) qu'on lui attribue la structure cyclique suivante :

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l} CH^2 - CH^2NH^2 \\ CH^2 - CH^2NH^2 \end{array}\right. - NH^3 = CH^2\left\langle\begin{array}{l} CH^2.CH^2 \\ CH^2.CH^2 \end{array}\right\rangle NH.$$

pipéridine.

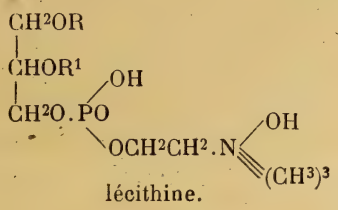
Lorsqu'on chauffe la tétra- et la triméthylènediamine, elles donnent des combinaisons analogues, à chaîne fermée, mais plus difficilement que la pentaméthylènediamine; l'éthylènediamine ne se comporte plus ainsi.

Nous citerons ici un corps, qui est *en même temps alcool et amine* et qui a son importance au point de vue physiologique : c'est la *choline*, $C^5H^{15}O^2N$; elle est très répandue dans le règne végétal. Sa structure résulte de sa synthèse à partir de la triméthylamine et de l'oxyde d'éthylène en solution aqueuse :

$$(CH^3)^3N + \begin{array}{c} CH^2.CH^2 \\ \diagdown\ \diagup \\ O \\ + OHH \end{array} = (CH^3)^3N\left\langle\begin{array}{l} CH^2.CH^2OH \\ OH \end{array}\right..$$

La choline fait partie de certains composés fort compliqués appelés *lécithines*, qui se rencontrent dans le règne végétal et animal, dans la matière cérébrale, dans le jaune d'œuf, etc. Elles consistent en acide glycérophosphorique, dont les hydroxyles alcooliques sont éthérifiés par l'acide palmitique, stéarique et oléique, et dont le radical phosphorique fixe de la choline, probablement pas comme un sel, mais comme un éther-sel.

En les traitant par l'eau de baryte, elles se scindent en choline, en acides gras dont nous avons parlé et en acide glycérophosphorique :



lécithine.

La lécithine répondrait alors à la formule ci-dessus (R et R^1 étant des radicaux d'acides gras). Il existe plusieurs sortes de lécithine qui se distinguent par la fixation de l'acide phosphorique au dernier hydroxyle de la glycérine ou à celui du milieu ou encore par les différents acides gras qui sont éthérifiés par les deux autres hydroxyles. Les lécithines sont optiquement actives. Dans la formule ci-dessus indiquée, l'atome de carbone qui se trouve au milieu du radical glycérique est asymétrique. Lorsque l'acide phosphorique est fixé à cet atome de carbone, ce dernier ne devient asymétrique que lorsque les radicaux R et R^1 sont différents :

$CH^2OR.CHOPh.CH^2OR'$ (Ph = acide phosphorique).

La lécithine naturelle est toujours constituée par un mélange des différentes espèces. Les lécithines se dissolvent facilement dans l'alcool, difficilement dans l'éther. Elles donnent des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases, ainsi que l'exprime la formule de constitution indiquée ci-dessus.

Acides polybasiques.

Acides bibasiques saturés, $C^nH^{2n-2}O^4$

160. Parmi les nombreux acides isomériques, $C^nH^{2n}(COOH)^2$, dans lesquels le groupe carboxyle occupe les différentes positions qui sont possibles d'après la théorie, ce sont avant tout les acides, dans lesquels les groupes carboxyles se trouvent à des atomes de carbones finals, les acides $\omega\omega'$ (**151**), qui ont de l'importance, et cela pour diverses raisons. Nous allons les considérer plus spécialement.

Le mode de formation général des acides bibasiques est le même que celui des acides monobasiques. Ainsi, ils prennent naissance par oxyda-

tion des glycols et des aldéhydes correspondants et par saponification des dinitriles; pour beaucoup de ces acides il existe cependant des modes de formation particuliers.

161. Les acides bibasiques sont cristallisables. Les termes, contenant plus de trois atomes de carbone, peuvent être distillés sans décomposition; beaucoup d'entre eux, cependant, perdent de l'eau, lorsqu'on effectue la distillation sous pression atmosphérique.

Le point de fusion présente, dans cette série d'acides, la même particularité que dans la série des acides gras saturés (**86**), à savoir que les termes à nombre *pair* d'atomes C possèdent un point de fusion plus élevé que les termes suivants à nombre *impair* d'atomes de carbone :

NOM	FORMULE	POINT de fusion	100 parties d'eau dissolvent à 20°
Acide oxaliqne.	$CO^2H.CO^2H$	189°5 (anhydre)	8.6 parties
— malonique. . . .	$CO^2H.CH^2.CO^2H$	133°	73.5 —
— succinique. . . .	$CO^2H.(CH^2)^2.CO^2H$	183	5.8 —
— glutarique. . . .	$CO^2H.(CH^2)^3.CO^2H$	97.5	63.9 —
— adipique	$CO^2H.(CH^2)^4.CO^2H$	153	1 5 —
— pimélique. . . .	$CO^2H.(CH^2)^5.CO^2H$	105.5	5.0 —
— subérique. . . .	$CO^2H.(CH^2)^6.CO^2H$	140	0.16 —
— azélaïque	$CO^2H.(CH^2)^7.CO^2H$	108	0.24 —
— sébacique. . . .	$CO^2H.(CH^2)^8.CO^2H$	134.5	0.10 —
— nonanedicarbonique.	$CO^2H.(CH^2)^9.CO^2H$	110	
— décaméthylènedicarbonique . .	$CO^2H.(CH^2)^{10}.CO^2H$	126	
— brassylique . . .	$CO^2H.(CH^2)^{11}.CO^2H$	112	
— dodécrméthylènedicarbonique. .	$CO^2H.(CH^2)^{12}.CO^2H$	124	

La représentation graphique des points de fusion, que nous donnons ci-après (fig. 30), montre en même temps nettement que les points de fusion des séries paires et impaires se rapprochent de plus en plus les uns des autres avec le nombre croissant des atomes de carbone.

Quelques autres constantes physiques de ces acides présentent une particularité du même genre, ainsi que le montre la dernière rubrique du tableau ci-dessus pour leur solubilité dans l'eau. La solubilité des acides à nombre impair d'atomes de carbones est de beaucoup plus grande que celle des acides à nombre pair d'atomes C et diminue (comme toujours) avec le nombre croissant de C, aussi bien dans la série paire que dans la série impaire.

L'acide oxalique est bien plus fort que les homologues supérieurs; ceci résulte de sa constante de dissociation. La valeur de C est pour l'acide oxalique environ 10.0, pour l'acide malonique 0.163, pour l'acide succinique 0.0065; dans le cas des autres acides, cette constante a des valeurs qui diminuent, il est vrai, avec le nombre croissant d'atomes de carbone, mais qui sont du même ordre de grandeur que dans le cas de ce dernier acide.

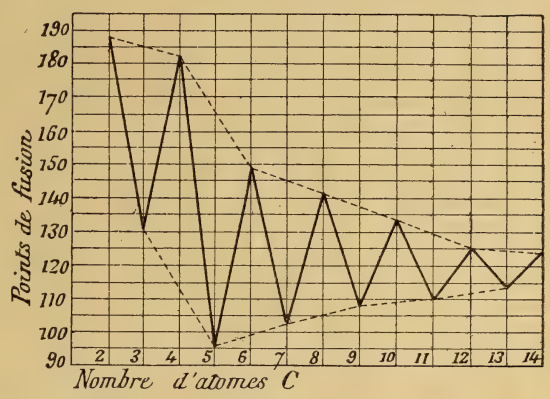


Fig. 30.
Point de fusion des acides $C^nH^{2n-2}O^4$.

Les acides deviennent donc plus faibles, au fur et à mesure que les groupes carboxyles s'écartent davantage.

Toutefois, leur constante d'ionisation reste considérablement plus grande que celle des acides monobasiques.

Acide oxalique, $C^2H^2O^4 + 2\,H^2O$.

162. Il existe, entre l'acide oxalique et l'acide formique, un rapport d'ordre générique; on peut préparer soit l'acide formique au moyen de l'acide oxalique, ou inversement, l'acide oxalique au moyen de l'acide formique. En chauffant rapidement le formiate de potassium ou de sodium, la masse fondante dégage de l'hydrogène et il se forme de l'oxalate de potassium ou de sodium :

$$\begin{matrix} KOOC \\ KOOO \end{matrix}\boxed{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} = \begin{matrix} KOOC \\ | \\ KOOC \end{matrix} + H^2.$$

Cette méthode sert maintenant pour la préparation industrielle.

Nous avons déjà parlé (**155**) du passage inverse de l'acide oxalique en acide formique, mode de formation habituel de l'acide formique.

L'acide oxalique prend naissance par oxydation de certaines substances organiques au moyen de l'acide azotique; on l'obtient, par exemple, en chauffant du sucre avec de l'acide azotique.

D'autres modes de formation de l'acide oxalique, intéressants au point de vue théorique, consistent dans l'action de l'anhydride carbonique sur le

potassium ou le sodium, à une température d'environ 360°, et dans la saponification du cyanogène CN.CN (**250**).

L'acide oxalique se rencontre dans différentes plantes, principalement dans l'oseille, dans la surelle, etc., à l'état de sel acide de potasse, dans la plupart des plantes à l'état d'oxalate de calcium. Il cristallise avec deux molécules d'eau de cristallisation, qu'il perd déjà peu à peu vers 30°. L'acide exempt d'eau est sublimable lorsqu'on le chauffe avec précaution; mais en chauffant trop fort, il se scinde en CO^2,CO et H^2O. La même décomposition se produit, lorsqu'on expose une solution d'oxalate d'uranyle à la lumière solaire; on constate alors un dégagement gazeux assez vif, consistant en $CO + CO^2$. On obtient les mêmes produits en chauffant avec de l'acide sulfurique concentré. La vitesse de cette décomposition dépend beaucoup de légères différences existant dans la teneur en eau de l'acide concentré; on se trouve ici en présence du phénomène assez rare, que l'eau a pour effet de retarder la réaction. L'acide oxalique s'oxyde avec grande facilité; son oxydation au moyen du permanganate de potassium est utilisée en analyse volumétrique; une molécule d'acide oxalique demande un atome d'oxygène.

$$C^2H^2O^4 + O = 2CO^2 + H^2O.$$

La réaction se trouve représentée par l'équation suivante :

$$2KMnO^4 + 5C^2H^2O^4 + 3SO^4H^2 = K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 10CO^2 + 8H^2O.$$

Le sulfate de manganèse qui prend naissance dans ces conditions a une action catalytique qui favorise la réaction; les premières gouttes de permanganate ne se décolorent que très lentement, à température ordinaire. Mais dès que $MnSO^4$ s'est formé, la décoloration devient de plus en plus rapide. Aussi, si l'on ajoute dès le début une solution de $MnSO^4$, la réaction s'effectuera-t-elle de suite avec la rapidité nécessaire pour la titration.

Parmi les *sels* de l'acide oxalique, seuls les oxalates alcalins sont solubles dans l'eau. En tant qu'acide bibasique, l'acide oxalique est susceptible de former des sels acides et des sels neutres. On connaît même des *tétraoxalates*, qui résultent de la combinaison d'une molécule de sel acide avec une molécule d'acide. Parmi ceux-ci, il faut citer le *sel d'oseille*, $KHC^2O^4.H^2C^2O^4.2H^2O$. On connaît de nombreux sels doubles de l'acide oxalique; lorsque ces derniers se composent d'un oxalate alcalin et d'un autre oxalate, ils sont, pour la plupart, solubles dans l'eau ; on les utilise par exemple, en électrolyse.

Il faut citer, parmi ces sels doubles, le ferrooxalate de potassium, $(C^2O^4)^2FeK^2$; sa solution est colorée en jaune et contient, par conséquent, un

ion complexe, probablement $[(C^2O^4)^2Fe]''$, car l'ion ferreux lui-même communique à ces solutions une coloration faiblement verdâtre. Ce sel possède des propriétés réductrices très prononcées et est employé comme révélateur en photographie.

Non moins important est le ferrioxalate de potassium, $(C^2O^4)^3FeK^3$, qui se dissout dans l'eau avec coloration verte et contient, par conséquent, probablement l'ion complexe $[(C^2O^4)^3Fe]'''$. La solution aqueuse se réduit rapidement à la lumière solaire :

$$2(C^2O^4)^3FeK^3 = 2(C^2O^4)^2FeK^2 + C^2O^4K^2 + 2CO^2.$$

Cette propriété est utilisée dans les procédés photographiques aux sels de platine. Si l'on place un négatif photographique sur un papier qui contient ce sel double ferrique, il y aura réduction en sel ferreux aux endroits sur esquels agit la lumière. Si l'on trempe ensuite ce papier dans une solution d'un sel de platine, le métal ne se déposera que là, où il s'est formé de l'oxalate ferreux.

La solution d'Eder est aussi très curieuse. Elle consiste en un mélange de 2 vol. de solution d'oxalate d'ammonium à 4 °/₀ et 1 vol. d'une solution de sublimé à 5 °/₀. Dans l'obscurité elle est inaltérable. Mais sous l'influence de la lumière elle se décompose suivant l'équation :

$$2HgCl^2 + (NH^4)^2C^2O^4 = 2HgCl + 2CO^2 + 2NH^4Cl.$$

Il y a donc précipitation de calomel (HgCl) ; celle-ci est activée par l'addition de traces de certaines substances fluorescentes (par exemple : l'éosine).

Parmi les dérivés de l'acide oxalique, nous citerons ici l'*éther diméthylique* cristallisé, dont le point de fusion est de 54° ; il est employé à la préparation de l'alcool méthylique pur ; car il est facile de le purifier en le faisant recristalliser et d'en régénérer l'alcool méthylique par saponification. L'éther diéthylique est liquide. Ces deux éthers-sels s'obtiennent facilement ; car, en distillant une solution d'acide oxalique anhydre dans l'alcool correspondant, il s'en forme déjà une grande quantité.

Le *chlorure d'oxalyle*, ClOC.COCl, s'obtient par l'action de 2 mol. de pentachlorure de phosphore sur 1 mol. d'acide oxalique. C'est un liquide incolore, qui bout à 64° et qui se prend, à — 12°, en cristaux blancs. En mettant la vapeur de chlorure d'oxalyle en contact avec de la vapeur d'eau, il se forme de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique. Mais, traité par l'eau, il se décompose quantitativement en acide carbonique, oxyde de carbone et acide chlorhydrique.

La diamide, $H^2NOC.CONH^2$, ou *oxamide* est un corps à peu près insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il se dépose lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la solution du diéthyloxalate.

Les monamides des acides bibasiques portent le nom d'*acides amiques*.

La monamide de l'acide oxalique, $CONH^2.COOH$, s'appelle donc *acide oxamique*. C'est une masse cristalline, difficilement soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool.

Acide malonique, $CO^2H.CH^2.CO^2H$.

163. La constitution de cet acide résulte de sa synthèse à partir de l'acide chloracétique. Lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse de ce dernier en présence de cyanure de potassium, elle fournit de l'acide cyanacétique; par saponification du groupe nitrile, cet acide passe à l'état d'acide malonique :

$$\begin{matrix} Cl \\ | \\ CH^2.COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CN \\ | \\ CH^2.COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH^2.COOH. \end{matrix}$$

L'acide malonique est très soluble dans l'eau (voir tableau au § **161**). Chauffé un peu au-dessus de son point de fusion, il perd une molécule CO^2, avec formation d'acide acétique :

$$COOH.CH^2\boxed{COO}H = CH^3.COOH + CO^2.$$

L'expérience a démontré que *tous les composés contenant deux groupes carboxyles au même atome de carbone perdent une molécule* CO^2 *lorsqu'on les chauffe.*

Parmi les éthers de l'acide malonique, c'est l'*éther diéthylique* de l'acide malonique qui a le plus d'importance; car il est utilisé dans un grand nombre de synthèses.

C'est un liquide à odeur faible, qui bout à 198° et qui possède un poids spécifique de 1.061 à 15°. Sous l'action du sodium, il se fait un dégagement d'hydrogène et il se forme une masse solide, un atome d'hydrogène de l'éther malonique étant substitué par du sodium. Ce composé a la constitution suivante :

$$CHNa \begin{cases} COOC^2H^5 \\ COOC^2H^5 \end{cases};$$

ceci se reconnaît lorsqu'on le soumet à l'action d'un alcoyl-halogène (iodure alcoolique). Il se forme, dans ces conditions, un sel halogéné de sodium et un éther, qui donne, par saponification, un homologue de l'acide malonique; par exemple :

$$C^2H^5\boxed{I + Na}CH(COOC^2H^5)^2 = C^2H^5.CH(CO^2C^2H^5)^2 + INa.$$

Si, au lieu d'un seul atome de sodium, on en fait agir deux sur une molécule d'acide malonique, il se fera un échange de deux atomes d'hydrogène (ceux du groupe méthylène) ; le composé disodé formé réagissant sur deux molécules d'iodure alcoolique, les deux atomes de sodium sont remplacés par un radical alcoyle et on obtient de nouveau, par saponification, un homologue de l'acide malonique :

$$\begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ \cdot \\ C\,\boxed{Na + 2I}\,C^2H^5 \\ \cdot \\ CO^2C^2H^5 \end{array} = 2NaI + \begin{array}{l} CO^2C^2H^5 \\ \cdot \\ C(C^2H^5)^2. \\ \cdot \\ CO^2C^2H^5 \end{array}$$

De cette façon, on peut aussi introduire deux groupements alcoyles différents. Ainsi, si l'on traite le dérivé monosodé de l'éther malonique d'abord par l'*iodure de méthyle*, on obtient de l'éther méthylmalonique. Celui-ci fournit de nouveau un dérivé sodé, qui donne, sous l'action de l'*iodure d'éthyle*, de l'éther méthyléthylmalonique.

Il résulte de ces exemples, que l'on peut, en partant de l'éther malonique, préparer un grand nombre d'*acides bibasiques supérieurs*. Étant donné que tous ces acides contiennent deux carboxyles fixés au même atome de carbone et qu'ils ont avec l'acide malonique la propriété commune de dégager CO^2, lorsqu'on les chauffe un peu au-dessus du point de fusion, cette méthode synthétique peut servir aussi à la préparation des *acides monobasiques*. Ainsi, en chauffant l'acide méthyléthylmalonique, on obtient, avec dégagement de CO^2, l'*acide méthyléthylacétique*, dont la structure concorde avec celle de l'acide valérianique actif (**51**) :

$$\begin{array}{l} COOH \\ \cdot \\ CH^3.C.C^2H^5 \\ \cdot \\ \overline{CO^2}\,|\,H \end{array} = \begin{array}{l} COOH \\ \cdot \\ CH^3.C.C^2H^5 + CO^2. \\ \cdot \\ H \end{array}$$

On a pu, en effet, le dédoubler en ses deux composants actifs. L'éther malonique est, par conséquent, un excellent point de départ pour la synthèse d'un grand nombre d'acides compliqués ; nous en verrons encore beaucoup d'exemples.

Pratique de la synthèse de l'éther malonique. — On opère presque toujours d'après le même procédé : l'éther malonique est additionné d'un équivalent d'éthylate de sodium en solution alcoolique à 10 °/₀. On ajoute à ce mélange 1 mol. d'iodure alcoolique et chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant, jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus de réaction alcaline. On distille ensuite l'alcool et traite le résidu par l'eau ; NaI se dissout et l'éther malonique alcoylé se dépose sous forme d'huile, de sorte qu'on peut le séparer du

reste du liquide au moyen d'un entonnoir à décantation. Au besoin, on épuise la solution aqueuse par l'éther. On sèche l'éther-sel ou la solution éthérée sur du chlorure de calcium fondu, distille l'éther et purifie finalement le produit par fractionnement.

Si l'on veut introduire deux mêmes groupes, on peut ajouter en même temps 2 équivalents d'éthylate de sodium et 2 mol. de dérivé halogéné ; lorsqu'il s'agit d'introduire deux groupes différents, on effectue l'opération deux fois de suite.

Sous-oxyde de carbone. — Si l'on distille de l'acide malonique absolument sec avec une quantité dix fois plus grande d'anhydride phosphorique, il se fait la décomposition suivante :

$$CH^2(CO^2H)^2 = 2\,H^2O + C^3O^2.$$

Le composé C^3O^2 a, d'après ce mode de formation, la structure suivante : $C\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown CO\end{matrix}$. C'est un gaz à odeur fortement piquante, que l'on peut condenser en un liquide bouillant à 7°. L'eau régénère rapidement l'acide malonique. Le sous-oxyde de carbone peut donc être considéré comme anhydride double de l'acide malonique. On ne connaît pas, jusqu'à présent, son véritable anhydride, $CH^2\begin{matrix}\diagup CO \\ \diagdown CO\end{matrix}\!>O$, qui serait analogue aux anhydrides des acides homologues de l'acide malonique.

Acide succinique, COOH.CH².CH².COOH.

164. Cet acide est cristallisé et fond à 182°. Il est difficilement soluble dans l'eau froide (voir tableau au § **161**). Il se rencontre dans l'ambre, dans le lignite et dans un grand nombre de plantes. On l'obtient synthétiquement de la façon suivante :

1° Au moyen du bromure d'éthylène. Traité par le cyanure de potassium, celui-ci passe à l'état de cyanure d'éthylène, $NC.CH^2.CH^2.CN$, qui donne, par saponification, de l'acide succinique ;

2° Au moyen de l'acide malonique. On fait agir le dérivé monosodé de l'éther malonique sur l'éther chloracétique et obtient ainsi l'éther de l'*acide éthanetricarbonique* :

$$(CO^2C^2H^5)^2.CH\ \boxed{Na + Cl}\ CH^2.COOC^2H^5 = NaCl + (CO^2C^2H^5)^2CH.CH^2CO^2C^2H^5.$$

Si l'on chauffe l'acide éthanetricarbonique, obtenu par saponification de cet éther, au-dessus de son point de fusion, il perd CO^2 et se transforme en acide succinique :

$$\boxed{CO^2}\ \begin{matrix}CH^2.COOH \\ \cdot \\ H.CH.COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH^2COOH \\ \cdot \\ CH^2COOH\end{matrix} + CO^2.$$

Le succinate de Ca (contrairement à l'oxalate de Ca) est soluble dans l'eau. Très caractéristique est le succinate de fer qui se précipite en flocons bruns amorphes, lorsqu'on mélange des solutions de $FeCl^3$ et d'un succinate alcalin.

Formation des anhydrides des acides bibasiques.

165. Les acides oxalique et malonique ne se prêtent pas à la formation d'anhydrides (voir toutefois § **163**) ; l'acide succinique, $C^4H^6O^4$, et l'acide glutarique, $C^5H^8O^4$, s'y prêtent facilement.

La formation d'anhydrides consiste dans l'élimination d'une molécule d'eau dans une molécule de l'acide bibasique, ainsi que le démontre la détermination du poids moléculaire des anhydrides :

$$\begin{array}{l} CH^2-COO \\ | \\ CH^2-CO \end{array}\Bigg|\begin{array}{l} H \\ \\ OH \end{array} = \begin{array}{l} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{array}\Big\rangle O + H^2O$$

anhydride succinique.

$$CH\left\langle\begin{array}{l} CH^2-CO \\ CH^2-COO \end{array}\right.\Bigg|\begin{array}{l} OH \\ \\ H \end{array} = CH^2\left\langle\begin{array}{l} CH^2-CO \\ CH^2-CO \end{array}\right\rangle O + H^2O.$$

anhydride glutarique.

En dissolvant ces anhydrides dans l'eau, ils se retransforment assez rapidement en acides bibasiques.

L'acide succinique donne encore le composé $\begin{array}{l} CH^2-CO \\ | \\ CH^2-CO \end{array}\Big\rangle NH$, connu sous le nom de *succinimide*, dans lequel il y a aussi une chaîne fermée, contenant quatre atomes C. On obtient ce corps par distillation rapide de succinate d'ammonium. Les atomes, qui se trouvent aux extrémités d'une chaîne de carbone, réagissent, par conséquent, très facilement les uns sur les autres, lorsque cette chaîne contient quatre ou cinq atomes de carbone ; lorsque les chaînes sont plus courtes, la réaction s'effectue plus difficilement ou ne se fait plus du tout. Nous avons déjà rencontré des phénomènes analogues (**153**) à propos de l'élimination d'eau dans les glycols $\omega\omega'$ et (**159**) à propos de la perte d'ammoniaque dans les diamines $\omega\omega'$. Cette réaction s'effectuait, en général, très facilement, lorsque la chaîne contenait quatre ou cinq atomes C et ne réussissait pas (ou donnait lieu à la formation de combinaisons très instables), lorsque la chaîne était plus courte.

Nous trouverons plus tard encore des exemples de ce genre. Ce fait

curieux s'explique d'une façon satisfaisante, si l'on admet qu'il dépend de l'orientation des valences dans l'espace.

Au § **52** nous sommes partis de la supposition que les quatre liaisons de l'atome de carbone étaient orientées vers les angles d'un tétraèdre régulier, dans le centre duquel se trouvait l'atome de carbone. Lorsque

Fig. 31.

Fig. 32.

deux atomes C sont liés ensemble, on se les représente de telle façon, qu'une valence d'un atome se confond, dans son prolongement, avec une valence de l'autre atome (voir fig. **31**).

Lorsqu'on a affaire à une chaîne contenant trois atomes de carbone ou

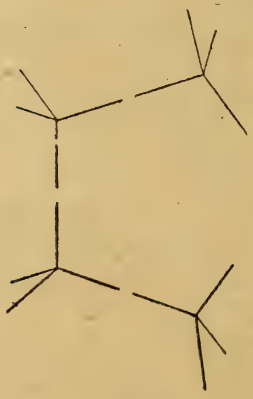


Fig. 33.

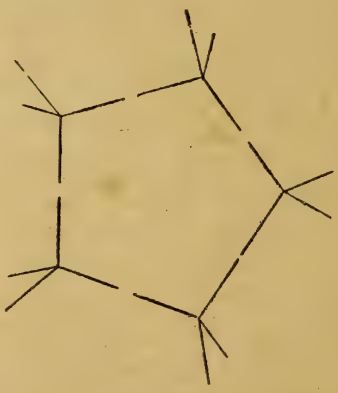


Fig. 34.

plus, leur position dans l'espace et celle de leurs valences seront représentées par les figures 32, 33 et 34.

La figure 33 montre que les valences, qui se trouvent aux extrémités d'une chaîne normale à quatre atomes de carbone, se rapprochent les unes

des autres, et ceci est encore plus prononcé dans le cas d'une chaîne à cinq atomes C (fig. 34). Les atomes fixés aux deux extrémités de la chaîne ont ainsi l'occasion d'entrer ensemble en réaction.

On connaît quelques composés, comme l'oxyde d'éthylène, $CH^2—CH^2$, $\diagup O \diagdown$, qui ont une chaîne fermée, ne contenant que deux atomes C. La figure 31 démontre que, dans pareil cas, la direction des unités de liaison doit être notablement déplacée de sa position primitive pour que la fermeture de la chaîne soit rendue possible. L'expérience apprend que les corps de ce genre sont très instables, c'est-à-dire que leur chaîne fermée se rompt très facilement, ainsi qu'il faut s'y attendre d'après la théorie de tension de Baever (**127**).

Saponification des éthers-sels des alcools et acides polyvalents.

166. La saponification des éthers-sels peut se faire par les acides ou par les alcalis (**100**). L'expérience a démontré que dans le cas des éthers-sels des alcools polyvalents ou des acides polybasiques, la saponification ne s'effectuait pas graduellement. Ainsi, lorsqu'on saponifie le diacétate de glycol CH^2O ac. CH^2O ac. (ac. = acétyle), il ne se forme que du glycol et de l'acide acétique ; de même, dans la saponification acide de l'éther malonique, il n'y a formation que d'acide malonique et d'alcool.

Dans la saponification *acide* on a constaté pour les éthers-sels des acides bibasiques symétriques et pour ceux des alcools divalents le fait curieux que les constantes de saponification des deux degrés se trouvaient dans le rapport de 2 : 1. Ainsi, lorsqu'on saponifie le diacétate de glycol ou l'éther malonique, la constante de vitesse de saponification acide de ces éthers-sels est deux fois plus grande que celle du monoacétate de glycol ou de l'éther malonique acide.

Au point de vue théorique cela s'explique aisément. Dans la saponification acide, les ions H possèdent une action catalytique. Si nous cherchons à nous représenter leur action au point de vue cinétique, il nous faudra admettre que ces ions vont heurter les molécules d'éthers-sels. Les ions H étant bien plus petits que les molécules en question, on peut admettre que ces chocs sont localisés aux groupes d'éthers-sels. Mais alors ces chocs sont deux fois plus nombreux sur les éthers-sels des alcools ou acides divalents que sur ceux des alcools ou acides monovalents. Cela revient au même que si la concentration d'un éther-sel monovalent se trouvait doublée. Lorsque l'éther-sel est asymétrique (par exemple l'éther-sel de l'acide méthylsuccinique $CO^2H.CH[CH^3].CH^2.CO^2H$), c'est-à-dire lorsque la molécule n'est pas constituée par deux parties égales, il en résultera que les constantes de saponification ne se trouveront plus dans le rapport de 2 : 1 ; car — d'après ce que nous avons vu ci-dessus — nous nous trouvons dans le même cas que s'il

s'agissait de la saponification d'un mélange de deux éthers-sels différents. L'expérience a démontré qu'il en était réellement ainsi.

Dans la saponification *alcaline* des éthers-sels des alcools polyvalents, les constantes de saponification se comportent de la même façon. Si l'on prend, par exemple, cette constante dans le cas du monoacétate de glycérine = 1, celle du diacétate sera = 2 et celle du triacétate = 3. Les ions OH y exercent une action catalytique et l'explication du rapport simple de ces constantes est la même que ci-dessus.

Si, au contraire, on soumet les éthers-sels des acides polybasiques à la saponification alcaline, le rapport sera tout différent; la constante de l'éther-sel neutre sera bien plus grande que celle de l'éther-sel acide. Ainsi, par exemple, les vitesses de saponification de l'éther malonique neutre et de l'éther malonique acide sont dans le rapport de 100 : 1.

On peut l'expliquer de cette façon, que la solution alcaline de l'éther-sel acide (qui contient donc le sel fortement ionisé de cet éther-sel acide) contient une grande quantité d'anions, tels que $CO^2C^2H^5.CH^2.COO'$, dont les charges négatives repoussent les ions OH également négatifs, ce qui fait qu'ils ne peuvent exercer leur effet saponifiant.

Acides bibasiques non saturés.

167. Les acides les plus importants de ce groupe sont l'*acide fumarique* et l'*acide maléique*, qui répondent, tous deux, à la formule $C^4H^4O^4$. Ils ont été l'objet d'un grand nombre de recherches ; grâce à la théorie stéréo-chimique, on est arrivé à une explication satisfaisante de leur isomérie.

L'acide fumarique se rencontre dans quelques plantes; l'acide maléique, au contraire, n'a pas encore été trouvé comme produit naturel. L'acide fumarique se sublime à 200° sans fondre et est difficilement soluble dans l'eau ; l'acide maléique, par contre, fond à 130° et se dissout très facilement dans l'eau.

Ces deux acides peuvent prendre naissance lorsqu'on chauffe l'acide malique :

$$COOH.CHOH.CH^2.COOH ;$$

selon le mode de chauffage, on obtient l'un ou l'autre de ces acides. En maintenant pendant quelque temps la température à environ 140-150°, il se forme essentiellement de l'acide fumarique ; si, par contre, on élève la température rapidement et énergiquement, on obtient, par perte d'eau, l'anhydride maléique, qui distille et se retransforme, avec l'eau qui passe

également, en acide maléique. Il en résulte pour les deux acides la même structure :

$$COOH.CH.CH.COOH = COOH.CH = CH.COOH.$$
$$\boxed{OH\ H}$$

Celle ci se trouve confirmée par les faits suivants : les deux acides donnent, lorsqu'on les traite par l'amalgame de sodium et l'eau, de l'acide succinique ; lorsqu'on les additionne de HBr, de l'acide succinique monobromé, et lorsqu'on les chauffe à haute température en présence d'eau, de nouveau de l'acide malique.

Il faut, par conséquent, attribuer aux deux acides la même structure :

$$COOH.CH = CH.COOH.$$

On rencontre un même cas d'isomérie dans les acides crotoniques (**141**).

Voyons maintenant comment la stéréochimie arrive à expliquer des phénomènes de ce genre. D'après le § **165**, nous nous représentons la liaison simple entre deux atomes C comme le montre la figure 35.

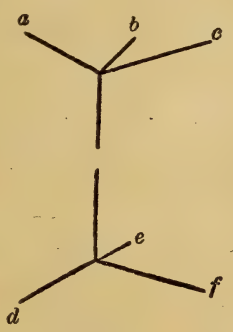


Fig. 35.

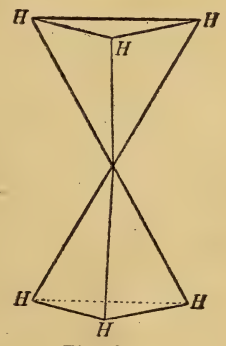


Fig. 36.

Si l'on dessine le tétraèdre en entier, la liaison simple sera représentée par la figure 36. Si l'on admet que les tétraèdres sont susceptibles de rotation indépendante autour de l'axe commun, une isomérie résultant d'une position différente de l'un des tétraèdres par rapport à l'autre n'est

Fig. 37.

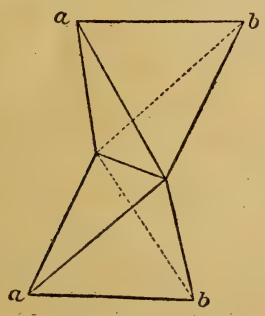


Fig. 38

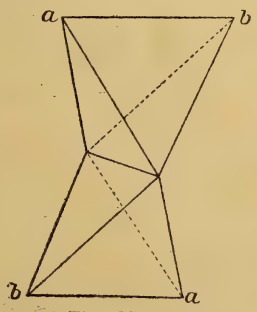


Fig. 39.

pas possible ; en effet, on n'a pas constaté de pareille isomérie dans le cas de composés C (*abc*). C (*def*).

Dans le cas d'une double liaison, il y a quatre liaisons de deux atomes de carbone qui entrent ensemble en action; on obtient ainsi la figure 37 ou les figures 38 et 39. Dans ce cas, la rotation d'un tétraèdre par rapport à l'autre n'est plus possible.

On conçoit facilement qu'alors la disposition des groupes *a* et *b* peut varier; ainsi, dans la figure 38, les mêmes groupes sont superposés; dans la figure 39, ils ne le sont pas.

Ceci peut se représenter plus simplement par les schémas suivants :

$$\begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ a-C-b \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ b-C-a \end{array}.$$

Ainsi, les deux acides crotoniques seront représentés par les formules

$$\begin{array}{c} CH^3.C.H \\ \| \\ HCCOH \\ \text{trans.} \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} H.C.CH^3 \\ \| \\ HC.CO^2H \\ \text{cis.} \end{array},$$

les acides fumarique et maléique par

$$\text{I)} \quad \begin{array}{c} COOH-CH \\ \| \\ HC-COOH \\ \text{trans.} \end{array} \quad \text{et} \quad \text{II)} \quad \begin{array}{c} HC-COOH \\ \| \\ HC-COOH \\ \text{cis.} \end{array}.$$

Il s'agit maintenant de savoir laquelle des deux formules I et II doit être attribuée à l'un et laquelle à l'autre acide.

L'acide maléique est susceptible de donner un anhydride, l'acide fumarique pas : Si l'on considère les deux schémas, on voit que dans II les groupes carboxyles sont rapprochés, tandis que dans I ils sont éloignés le plus possible. Seuls dans l'acide de formule cis, les groupes carboxyles pourront donc entrer ensemble en réaction :

$$\begin{array}{c} HC-COO \\ \| \\ HC-CO \end{array}\Big| \begin{array}{c} H \\ \\ OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HC-CO \\ \| \\ HC-CO \end{array}\Big\rangle O.$$

Il en résulterait, par conséquent, que l'*acide fumarique doit être représenté par I, l'acide maléique par II.* Cette manière de voir correspond, en effet, aussi aux autres propriétés des deux acides. Nous allons le démontrer :

L'acide fumarique, aussi bien que l'acide maléique, fixe du brome; mais les produits d'addition dibromés qui prennent naissance sont

différents; l'acide fumarique donne de l'*acide succinique dibromé*, difficilement soluble dans l'eau; l'acide maléique donne de l'*acide succinique iso-dibromé*, plus facilement soluble dans l'eau. Il suffit de

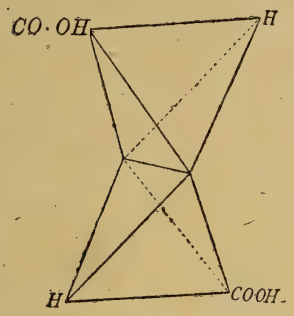


Fig. 40. Acide fumarique.

+ 2Br =

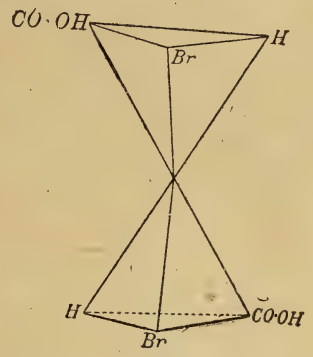


Fig. 41. Acide succinique dibromé.

considérer les figures 40-43 pour voir que, dans ces conditions, il doit se former des acides différents.

Les figures des acides succiniques di- et iso-dibromé (fig. 41 et 43) ne sont superposables par aucune rotation; ceci se reconnaît encore

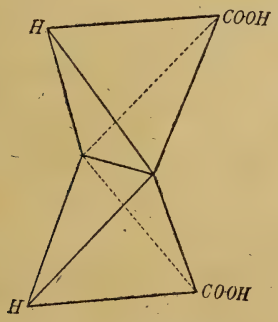


Fig. 42. Acide maléique.

+ 2Br =

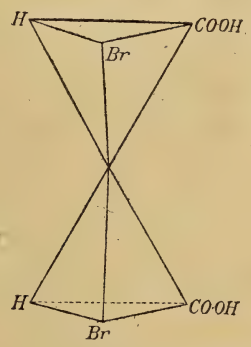


Fig. 43. Acide succinique isodibromé.

plus nettement, si l'on compare les figures 43 et 44; cette dernière figure résulte de la figure 41 par rotation du tétraèdre supérieur autour de l'axe (vertical) de la figure, tandis que le tétraèdre inférieur a conservé sa position primitive. D'après le § **52** ces schémas représentent des isomères. Ceci se comprend encore plus facilement au moyen de modèles (voir la note au § **52**). Dans les figures 41-46 on reconnaît encore la différence à ce que, dans l'acide iso, H, Br et COOH suivent cet ordre de gauche à droite aux deux atomes de carbone, dans l'autre acide (fig. 45)

aussi de gauche à droite à l'atome de carbone inférieur, mais de droite à gauche à l'atome de carbone supérieur.

Si on enlève à l'acide succinique dibromé (fig. 42) une mol. HBr, on

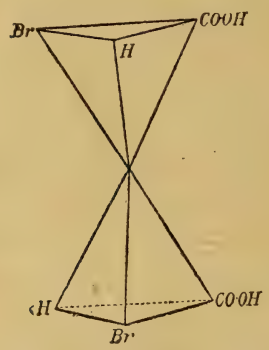


Fig. 44. Acide succinique dibromé.

— HBr =

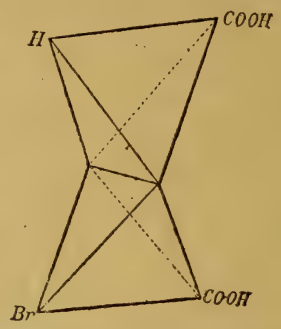


Fig. 45. Acide maléique bromé.

obtient un acide de formule COOH.CH : CBr.COOH (fig. 45), qui se transforme facilement en anhydride et doit, par conséquent, être considéré comme *acide maléique bromé*.

L'acide succinique isodibromé (fig. 46) (1) se transforme, par l'élimination de HBr, en un acide, qui lui-même n'est pas apte à la formation

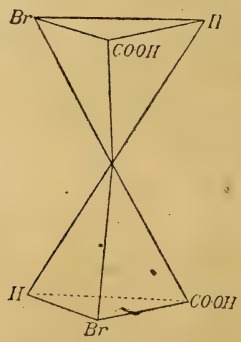


Fig. 46. Acide succinique isodibromé.

— HBr =

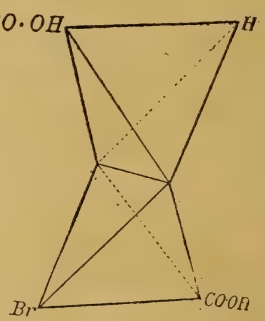


Fig. 47. Acide fumarique bromé.

d'un anhydride, mais qui passe, par élimination d'eau, à l'état d'anhydride de l'acide maléique bromé, de même que l'acide fumarique donne, lorsqu'on lui fait perdre une molécule d'eau, l'anhydride de l'acide maléique (voir plus bas). Par conséquent, on a affaire à l'acide fumarique bromé (fig. 47).

(1) Résulte de la figure 43, de la même façon que la figure 44 de la figure 41.

On voit ainsi que la constitution stéréochimique, adoptée pour les deux acides, peut réellement rendre compte de leurs propriétés chimiques. Nous aurons l'occasion de le constater à un autre exemple au § **194**.

Il y a différentes manières de transformer l'acide maléique en acide fumarique. Par exemple, en chauffant l'acide maléique pendant quelque temps au-dessus de son point de fusion; en le laissant au contact des acides halogénés concentrés à température ordinaire; en exposant à la lumière solaire une solution concentrée d'acide maléique, additionnée d'un peu d'eau de brome; dans l'obscurité la transformation s'effectue bien plus lentement. L'éther éthylique de l'acide maléique est transformé en éther fumarique par des traces d'iode; le premier de ces acides est donc la modification instable, le second la modification stable. Inversement, l'acide fumarique passe, par distillation, à l'état d'anhydride de l'acide maléique.

Sous l'influence des rayons ultraviolets, on peut aussi transformer l'acide fumarique en acide maléique. On n'a pas encore pu trouver d'explication satisfaisante des réactions qui donnent lieu à ces transpositions.

Acide acétylènedicarbonique, COOH.C : C.COOH.

168. L'acide acétylènedicarbonique est le représentant le plus simple des acides bibasiques contenant une triple liaison dans la molécule. Sa structure résulte de son mode de formation qui est le suivant : on traite l'acide succinique dibromé, COOH.CHBr.CHBr.COOH, par la potasse alcoolique. Son sel d'argent perd facilement 2 mol. CO^2 et passe ainsi à l'état d'acétylure d'argent :

$$\boxed{CO^2}\,Ag.C : C.\boxed{CO^2}\,Ag = 2CO^2 + AgC : CAg.$$

Constante d'affinité des acides non saturés.

169. Comme dans le cas des acides monobasiques non saturés (**139**), la constante d'affinité des acides bibasiques non saturés est plus grande que celle des acides saturés correspondants. Dans le cas de l'acide succinique, C = 0.00655; dans le cas de l'acide fumarique, 0.093 et dans le cas de l'acide maléique, 1.17. On voit ainsi combien la distance des carboxyles les uns des autres a d'influence sur la force de ces acides. L'acide acétylènedicarbonique, enfin, est comparable à l'acide sulfurique par rapport à sa force. La double liaison, et davantage encore la triple, augmente, par conséquent, le caractère acide.

Dans les acides bibasiques, l'ionisation a lieu progressivement. Un acide H^2A se dédouble d'abord en $H^{\cdot} + HA'$, et, seulement en diluant davantage, il se produit une nouvelle ionisation de HA' en $H^{\cdot} + A''$. On rencontre, dans ces conditions, des différences surprenantes; tandis que dans certains acides la seconde ionisation ne commence que lorsque la première est, pour ainsi dire, terminée, elle se produit dans d'autres acides déjà, lorsque l'ionisation du premier atome d'hydrogène a atteint à peine 50 %. On a trouvé que ce phénomène était en rapport avec la distance des carboxyles les uns des autres, de telle façon que le premier atome d'hydrogène est d'autant plus fortement ionisé, le second, au contraire, d'autant moins, que les groupes carboxyles sont plus rapprochés les uns des autres, et inversement.

Ceci s'explique facilement, si l'on admet que la charge électrique se trouve localisée au carboxyle. L'un de ces groupes favorise l'ionisation à l'autre groupe, comme le ferait tout groupe négatif, et ceci d'autant plus, que ces groupes sont rapprochés l'un de l'autre (**175, 180**). Or, une fois que le premier atome d'hydrogène est ionisé, le reste HA' perdra plus difficilement de l'hydrogène; d'abord, parce que l'ionisation de HA' se trouve retardée par les ions d'hydrogène, qui existent déjà dans le liquide; deuxièmement, parce que la charge négative de ce groupe retient par son attraction l'ion H positif. Si, par contre, la distance de H et la charge de HA' sont plus grandes, la résistance que rencontre la seconde ionisation sera moindre et l'ionisation s'effectuera, par conséquent, plus facilement. De plus, il en résulte que la seconde constante de dissociation (celle du reste HA') sera d'autant plus petite que la première constante de dissociation (de H^2A en $H^{\cdot}$ et HA') est grande, et inversement.

170. Baeyer a obtenu, en partant de l'acide acétylène-dicarbonique, des acides bibasiques, contenant plusieurs triples liaisons dans la molécule. Le sel acide de potassium de l'acide acétylène-dicarbonique, chauffé en présence d'eau, passe facilement à l'état de propiolate de potasse (**143**), avec dégagement de CO^2 :

$$KO^2C.C : C.CO^2H = CO^2 + KO^2C.C : CH.$$

En traitant le dérivé cuprique de ce sel, $KO^2C.C : Ccu$, par le ferricyanure de potassium, il se forme CuO et les deux radicaux acides se combinent, en donnant de l'*acide diacétylène-dicarbonique*, $KO^2C.C : C - C : C.CO^2K$. Le sel acide de cet acide dégage de nouveau facilement CO^2 et le dérivé cuprique de l'acide monobasique qui prend naissance donne, lorsqu'on le traite par le ferricyanure de potassium, de nouveau CuO et de l'*acide tétra-acétylène-dicarbonique :*

$$2KO^2C.C : C.C : Ccu \longrightarrow KO^2C.C : C.C : C.C : C.C : C.CO^2K.$$

Ces composés sont très instables; ils se décomposent, par exemple, sous l'influence de la lumière.

Acides tribasiques.

171. On ne connaît pas d'acides contenant trois ou quatre groupes carboxyles au même atome de carbone; mais on connaît leurs éthers-sels. L'éther triéthylique de l'*acide méthanetricarbonique*, par exemple, s'obtient par l'action de l'acide chlorocarbonique sur l'éther maloniqu e sodé :

$$C^2H^5O^2C.\boxed{Cl + Na}CH(CO^2C^2H^5)^2 = C^2H^5O^2C.CH(CO^2C^2H^5)^2.$$

En faisant agir l'éther de l'acide chlorocarbonique sur le dérivé sodé de l'acide méthanetricarbonique, on obtient l'éther d'un acide *méthanetétracarbonique*.

Lorsqu'on saponifie ces éthers-sels, il se dégage en même temps de l'anhydride carbonique; on obtient ainsi, au lieu de l'acide tri- ou tétrabasique attendu, de l'acide malonique. Nous retrouvons ici encore ce phénomène, que *plusieurs groupes négatifs ne peuvent rester fixés à un même atome de carbone*; dans le cas des groupes carboxyles, il ne peut y en avoir, au maximum, que *deux* au même atome de carbone.

172. Comme exemple d'un acide contenant trois groupes carboxyles à des atomes de carbone différents, nous citerons l'*acide propanetricarbonique* ω α ω, (acide tricarballylique). On obtient cet acide en traitant la tribromhydrine par le cyanure de potassium et en saponifiant la tricyanhydrine formée :

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & CH & CH^2 \\ | & | & | \\ Br & Br & Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} CH^2 & CH & CH^2 \\ | & | & | \\ CN & CN & CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{ccc} CH^2 & CH & CH^2 \\ | & | & | \\ COOH & COOH & COOH. \end{array}$$

Il existe une synthèse particulière des acides polybasiques, qui consiste dans la fixation d'éther malonique sodé sur les éthers-sels des acides non saturés, par exemple l'éther fumarique :

$$\begin{array}{c} Na \\ | \\ HC(CO^2C^2H^5)^2 \end{array} + \begin{array}{c} CH.COOC^2H^5 \\ \| \\ CH.COOC^2H^5 \end{array} = \begin{array}{c} Na.CH.CO^2C^2H^5 \\ | \\ CH.CO^2C^2H^5. \\ | \\ CH(CO^2C^2H^5) \end{array}$$

Dans ce cas encore, on obtient, après saponification et dégagement de CO^2, de l'acide tricarballylique.

173. L'*acide aconitique* est un exemple d'*acide tribasique non saturé*. Il s'obtient en chauffant l'acide citrique (**197**), par élimination d'eau. L'acide aconitique a la structure suivante : $\begin{array}{ccc} CH = & C - - & CH^2 \\ | & | & | \\ CO^2H & CO^2H & CO^2H \end{array}$; car, par réduction, il se transforme en acide tricarballylique.

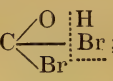
Dérivés halogénés des acides.

174. On peut obtenir les acides halogénés directement par l'action du chlore ou du brome sur les acides gras saturés. Or, cette réaction n'est pas intégrale; par contre, on prépare très facilement les acides monobromés en traitant, non pas l'acide lui-même, mais son bromure par le brome. Cette opération s'effectue en ajoutant du phosphore et du brome à l'acide; le PBr^3 formé donne d'abord lieu à la formation du bromure d'acide, R.COBr, qui continue à réagir avec l'halogène en excès.

Quelques acides, cependant, par exemple l'acide triméthylacétique, $(CH^3)^3 : C.COOH$, et l'acide tétraméthylsuccinique, $CO^2H.C(CH^3)^2.(CH^3)^2.CO^2H$, ne peuvent être bromés de cette façon. Dans ceux-ci, il n'y a pas d'hydrogène à l'atome de carbone α (c'est-à-dire à l'atome qui se trouve directement lié au carboxyle).

En général, on ne peut bromer par cette méthode que des acides qui possèdent encore de l'hydrogène à cet atome de carbone, et les acides formés sont des acides α-bromés; on peut le démontrer par leur transformation en oxyacides, dont la constitution comme dérivés α a été établie par une autre voie (**179**).

Le fait que dans ces conditions il ne se forme que des acides α-substitués peut s'expliquer par une transposition primitive du bromure d'acide en un isomère :

Par addition de brome, on obtient R.CHBr.C  ; ce produit intermédiaire perd HBr avec formation du bromure d'acide α-bromé.

D'autres méthodes de préparation des acides halogénés sont les suivantes : l'addition d'acide halogéné ou d'halogènes aux acides non saturés et l'action d'un dérivé halogéné du phosphore sur les oxyacides.

Les acides iodés peuvent souvent être obtenus avantageusement en chauffant les acides chlorés avec de l'iodure de potassium.

175. Par l'introduction d'halogène, l'acide devient notablement plus fort, ainsi que l'indique la constante de dissociation.

On reconnaît, d'après le petit tableau ci-contre, que l'action renforçante des halogènes sur les acides va en diminuant du chlore au brome et à l'iode et que l'introduction de plusieurs atomes de chlore augmente considéra-

blement le caractère acide; de plus, que la position de l'atome d'halogène exerce aussi une certaine influence; car, tandis que l'acide iodacétique, dont l'atome d'iode se trouve en position α, possède une constante environ 32 fois plus grande que celle de l'acide acétique, la constante de l'acide propionique β-iodé n'est que 7 fois plus grande que celle de l'acide propionique.

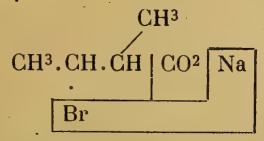
NOM	FORMULE	C
Acide acétique	CH^3CO^2H	0.0018
— monochloracétique . . .	$CH^2Cl.CO^2H$	0.155
— monobromacétique . . .	$CH^2Br.CO^2H$	0.138
— monoiodacétique	$CHI^2.CO^2H$	0.075
— dichloracétique.	$CHCl^2.CO^2H$	5.14
— trichloracétique.	$CCl^3.CO^2H$	121
— propionique	$CH^3.CH^2.CO^2H$	0.00134
— propionique β-iodé . . .	$CH^2I.CH^2.CO^2H$	0.0090
— butyrique	$CH^3.CH^2.CH^2.CO^2H$	0.00152
— α-chlorobutyrique. . . .	$CH^3.CH^2.CHCl.CO^2H$	0.139
— β-chlorobutyrique. . . .	$CH^3.CHCl.CH^2.CO^2H$	0.0089
— γ-chlorobutyrique. . . .	$CH^2Cl.CH^2.CH^2.CO^2H$	0.003 (environ)

Inversement, le groupe carboxyle a, de son côté, de l'influence sur les atomes d'halogène : les *propriétés chimiques des acides monohalogénés dépendent essentiellement de la position de l'halogène par rapport au groupe carboxyle.*

Les acides α-halogénés, chauffés en présence des alcalis, se transforment intégralement en oxyacides-α, par suite d'un échange d'halogène contre de l'hydroxyle.

Les acides β-halogénés perdent, dans les mêmes conditions, de l'acide halogéné et donnent des acides non saturés.

La façon dont se comportent les acides β-halogénés vis-à-vis du carbonate de sodium est très curieuse. Lorsqu'on les chauffe ensemble en solution aqueuse, la molécule perd non seulement de l'acide hologéné, mais dégage en même temps CO^2; il se forme ainsi un hydrocarbure non saturé; par exemple :



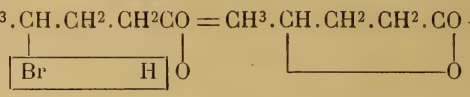
$= CH^3.CH : CH.CH^3 + NaBr + CO^2.$

butylène.

sel de Na de l'acide α-méthyl-butyrique β-bromé.

Les acides γ-halogénés, enfin, perdent facilement HX, lorsqu'on les fait bouillir en présence d'eau ou d'un carbonate alcalin; il se forme ainsi une classe de composés, nommés *lactones* (**185**) :

$$CH^3.CH.CH^2.CH^2CO = CH^3.CH.CH^2.CH^2.CO + HBr.$$



Acides acétiques chlorés.

176. L'*acide monochloracétique*, $ClH^2C.COOH$, s'obtient par l'action du chlore sur l'acide acétique, en présence d'un corps tel que le soufre, qui sert de véhicule au chlore. Il forme des cristaux incolores. Point de fusion 63°.

Les *acides di- et trichloracétique*, $Cl^2HC.COOH$ et $Cl^3C.COOH$, se préparent le mieux en partant du chloral. L'acide trichloracétique est peu stable et se décompose, rien qu'en le faisant bouillir en présence d'eau, en acide carbonique et chloroforme :

$$CCl^3.\boxed{COO}H = CCl^3H + CO^2.$$

C'est encore un exemple d'un composé devenu instable par suite de l'accumulation d'éléments ou groupes négatifs à un atome de carbone.

Acide propionique β-iodé.

177. Il a quelque importance par suite de son emploi dans certaines synthèses. Il cristallise en paillettes brillantes, vitreuses; il est peu soluble dans l'eau froide et fond à 82°. On l'obtient par addition d'acide iodhydrique à l'acide acrylique :

$$CH^2 : CH.COOH + IH = CH^2I.CH^2.COOH.$$

En général, la fixation d'acide halogéné à l'endroit de la double liaison entre les atomes de carbone α et β (désignés par Δαβ) s'effectue de telle façon que l'halogène se fixe sur l'atome de carbone β. La structure de l'acide propionique β-iodé résulte de sa transformation en acide succinique, d'après le schéma suivant :

$$CN\boxed{K + I}CH^2.CH^2.COOH \longrightarrow NC.CH^2.CH^2.COOH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOOC.CH^2.CH^2.COOH.$$

Acides contenant plusieurs atomes d'halogènes dans la molécule.

178. On peut s'attendre à différents isomères, suivant la position qu'occupent les atomes d'halogène dans la molécule. Lorsqu'il s'agit de l'addition d'halogène à un acide non saturé, les atomes d'halogène se fixent naturellement sur des atomes de carbone immédiatement voisins.

Le résultat de l'élimination d'acide halogéné de pareils acides constitue une preuve intéressante du fait que la théorie stéréochimique arrive à interpréter des différences, qui ne peuvent s'expliquer au moyen des formules de constitution ordinaires. On trouve ainsi, pour les acides non saturés, que le dibromure de l'une des modifications fournit facilement (par perte de deux HBr) des acides à triple liaison, alors que le dibromure de l'autre modification ne le fait pas ou du moins que très difficilement. Il en est ainsi, par exemple, pour l'acide érucique et l'acide brassidique (**142**), pour lesquels on a établi la constitution.

$$C^8H^{17}.CH : CH.C^{11}H^{22}.COOH,$$

d'après la méthode indiquée au § **143**. Par addition de Br et soustraction de 2 HBr au moyen de la potasse alcoolique, à une température de 150-170°, le dibromure de l'acide érucique se transforme intégralement en *acide béhénolique*

$$C^8H^{17}.C : C.C^{11}H^{22}.COOH,$$

tandis que le dibromure de l'acide brassidique, soumis au même traitement, ne perd que 1 HBr et fournit ainsi de l'acide érucique monobromé. Si l'on

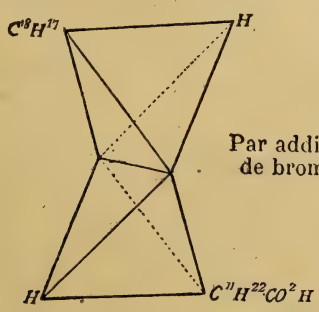


Fig. 48. Acide érucique.

Par addition de brome :

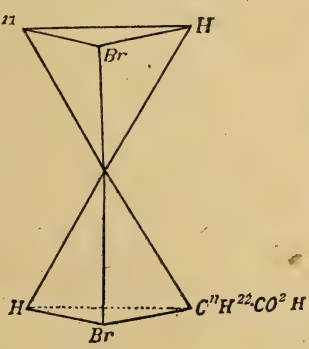


Fig. 49. Dibromure de l'acide érucique.

attribue à l'acide érucique la formule trans et à l'acide brassidique la formule cis, cette différence s'explique aussitôt, ainsi que le montrent les figures 48-53. Car, seul le dibromure de l'acide érucique peut, par rotation des atomes de carbone (**167**), prendre une position telle, que les *deux*

atomes Br se trouvent au-dessus des deux atomes H; ceci rend, par conséquent, l'élimination de 2 HBr possible, tandis que, dans le cas du dibromure de l'acide brassidique, un seul H et un seul Br peuvent être amenés l'un sur l'autre de façon à se correspondre.

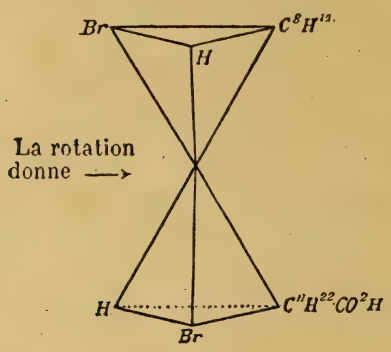


Fig. 50. Dibromure de l'acide érucique.

Les *deux* H et Br sont en position correspondante.

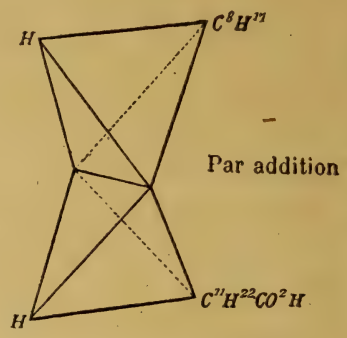


Fig. 51. Acide brassidique.

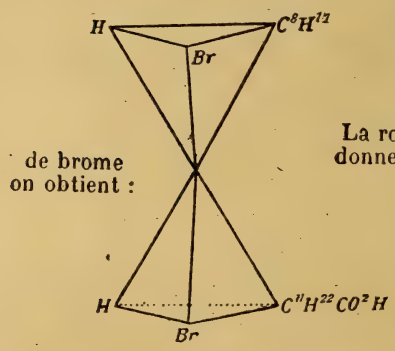


Fig. 52. Dibromure de l'acide brassidique.

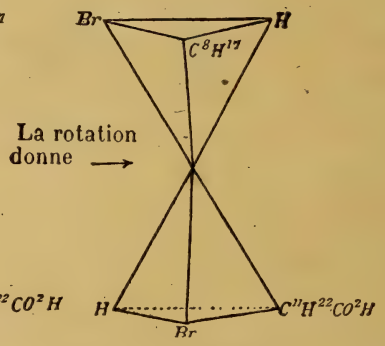


Fig. 53. Dibromure de l'acide brassidique.

Un *seul* H et un *seul* Br se trouvent en position correspondante.

OXYACIDES OU ACIDES-ALCOOLS

I. Oxyacides monobasiques.

179. Connaissant les méthodes d'introduction du groupe carboxyle et du groupe hydroxyle, on connaît, en général, les modes de formation de ces acides. Ils prennent naissance :

1° Par oxydation des alcools polyvalents : le glycol propylénique, par exemple, donne, par oxydation, de l'acide lactique :

$$\underset{\text{glycol propylénique.}}{CH^3.CHOH.CH^2OH} \longrightarrow \underset{\text{acide lactique.}}{CH^3.CHOH.COOH.}$$

2° Par l'échange de l'halogène, dans les acides halogénés, contre de l'hydroxyle, d'après la méthode indiquée (**175**) ;

3° Par réduction des acides, qui contiennent, à part le carboxyle, un groupe carbonyle (acides aldéhydiques et acides cétoniques) ;

4° Par l'action de l'acide azoteux sur les acides contenant un groupe amido dans le radical alcoyle :

$$\underset{\text{glycocolle.}}{NH^2.CH^2.CO^2H} + NO^2H = \underset{\text{acide glycolique.}}{CH^2OH.CO^2H} + N^2 + H^2O\,;$$

5° Par addition d'acide cyanhydrique aux aldéhydes ou cétones et saponification du nitrile obtenu (**109**) ; on n'obtient ainsi que des oxyacides-α :

$$\underset{\text{aldéhyde.}}{C^nH^{2n+1}.CHO} + \underset{\text{acide cyanhydrique.}}{CNH} = \underset{\text{cyanhydrine.}}{C^nH^{2n+1}.C\begin{cases}H\\CN\\OH\end{cases}}\,;$$

$$C^nH^{2n+1}.\overset{\overset{H}{\cdot}}{\underset{\underset{OH}{\cdot}}{C}}-CN + 2H^2O = \underset{\text{oxyacide-}\alpha.}{C^nH^{2n+1}.C\begin{cases}H\\CO^2H\\OH\end{cases}} + NH^3.$$

Les acides bromés d'après la méthode indiquée au § **174**, donnent naissance, par échange de brome contre de l'hydroxyle, à des oxyacides, qui peuvent aussi être obtenus au moyen de cette réaction, dite cyanhydrique ; on voit ainsi que le brome s'est mis en position α.

6° Dans les acides contenant un atome d'hydrogène tertiaire, on

peut substituer ce dernier directement par de l'hydroxyle, en oxydant au moyen du permanganate de potassium :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CO^2H + O = \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO^2H.$$

acide isobutyrique — acide α-oxy-isobutyrique

Propriétés.

180. On obtient des composés différents, suivant que ce sont les groupes hydroxyles ou carboxyles qui entrent en réaction.

En substituant l'atome H du groupe hydroxyle par de l'alcoyle, on obtient un éther-acide :

$$CH^2OH.CO^2H \longrightarrow CH^2OC^2H^5.CO^2H.$$

acide glycolique — acide éthylglycolique

Un éther-acide de ce genre n'est pas plus saponifiable qu'un éther-ordinaire $C^nH^{2n+1} - O - C^nH^{2n+1}$. Si, par contre, on remplace l'atome H du groupe carboxyle par de l'alcoyle, on obtient un éther-sel :

$$CH^2OH.CO^2H \longrightarrow CH^2OH.CO^2C^2H^5$$

éther éthylglycolique

qui est saponifiable comme tous les éthers-sels.

La force des acides gras est augmentée par l'introduction d'un hydroxyle; comme dans le cas des acides halogénés (**175**), la distance plus ou moins grande du carboxyle à l'hydroxyle a une certaine influence, ainsi qu'il résulte des valeurs suivantes de la constante de dissociation *C* :

NOM	FORMULE	C
Acide acétique	CH^3CO^2H	0.00180
— glycolique (ac. oxyacétique)	$CH^2OH.CO^2H$	0.0152
— propionique	$CH^3.CH^2CO^2H$	0.00134
— lactique (ac. α-oxypropionique). . . .	$CH^3.CHOH.CO^2H$	0.0138
— β-oxypropionique.	$CH^2OH.CH^2.CO^2H$	0.00311

La position de l'hydroxyle par rapport au carboxyle exerce sur les propriétés chimiques des oxyacides une influence analogue à celle de la position de l'halogène dans les acides halogénés (**175**).

Lorsqu'on soumet les oxyacides-α à la chaleur, ils perdent facilement de l'eau : deux molécules d'acide donnent lieu à la formation de deux molécules d'eau, le groupe hydroxyle de l'un des acides entrant en réaction avec le groupe carboxyle de l'autre acide.

L'acide lactique, par exemple, donne naissance à la *lactide :*

$$\begin{array}{l} CH^3.CH\,\boxed{OHH}\,OOC \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad COO\,\boxed{HHO}\;\; CH.CH^3 \end{array} = 2H^2O + \begin{array}{l} CH^3.CH.OOC \\ \qquad\quad | \qquad\;\; | \\ \qquad COO-CH.CH^3 \end{array}$$

lactide.

Cet anhydride est, d'après la formule de constitution ci-dessus, un éther-sel double. En effet, il se saponifie de la même façon qu'un éther-sel (par ébullition en présence d'eau ou d'acides étendus) et se transforme ainsi de nouveau en acide lactique.

Les oxyacides-β perdent aussi de l'eau avec facilité, mais donnent ainsi naissance à des acides non saturés; l'*acide β-oxybutyrique*, par exemple, donne de l'acide crotonique :

$$\begin{array}{l} CH^3.CH.CH.COOH \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; \boxed{OH\;H} \end{array} = H^2O + CH^3.CH : CH.COOH + H^2O.$$

Lorsqu'on fait bouillir un oxyacide-β avec un excès de lessive de soude à 10 %, il se transforme partiellement en acide αβ et βγ non saturés correspondants. Il s'établit l'état d'équilibre suivant :

$$\underset{\text{acide } \beta\gamma.}{R.CH : CH.CH^2.CO^2H} \rightleftharpoons \underset{\text{oxyacide-}\beta.}{R.CH^2.CHOH.CH^2.CO^2H} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\text{acide } \alpha\beta.}{R.CH^2.CH : CH.CO^2H.}$$

Dans ce cas, on a affaire à une réaction réversible; car, ainsi que l'a démontré Fittig, il résulte de toutes façons le même état d'équilibre, que l'on parte de n'importe lequel des trois acides.

Les oxyacides-γ et-δ, enfin, perdent de l'eau avec formation d'anhydrides internes, auxquels on a donné le nom de *lactones* (**185**) ; l'acide γ-oxybutyrique, par exemple, fournit la *butyrolactone :*

$$\begin{array}{l} CH^2.CH^2.CH^2.CO \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \boxed{OH \qquad\quad H}\,O \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} CH^2.CH^2.CH^2.CO \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \quad\;\; __________ O \end{array}$$

Acide glycolique, $C^2H^4O^3$.

181. Cet acide se rencontre dans le jus des raisins verts. On le prépare ordinairement par saponification de l'acide monochloracétique au moyen de la potasse :

$$CO^2H.CH^2\,\boxed{Cl + K}\,OH = CO^2H.CH^2OH + KCl.$$

L'acide glycolique est solide et cristallisé; il fond à 80° et est très facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Son sel de chaux est difficilement soluble dans l'eau. Distillé dans le vide, l'acide perd de l'eau et se transforme en *glycolide :*

$$\begin{array}{l} CH^2O \\ | \\ COO \end{array} \boxed{\begin{array}{l} H\ HO \\ \\ H\ HO \end{array}} \begin{array}{l} CO \\ | \\ CH^2 \end{array} = 2H^2O + \begin{array}{l} CH^2O.CO \\ | \quad\quad | \\ CO.O.CH^2 \end{array}.$$

Acide lactique, $C^3H^6O^3$.

182. Suivant la position du groupe hydroxyle, on distingue l'acide α-oxypropionique, $CH^3.CHOH.COOH$, et l'acide β-oxypropionique, $CH^2OH.CH^2.CO^2H$. Le premier est l'acide lactique ordinaire.

On peut obtenir l'acide α-oxypropionique synthétiquement, d'après les méthodes générales indiquées au § **179.** Mais le plus souvent, on choisit une autre voie pour le préparer. Certains sucres, tels que le sucre de lait, le glucose, etc., subissent, sous l'influence de certains bacilles, une fermentation particulière, appelée « fermentation lactique », d'après le produit qui prend essentiellement naissance dans ces conditions. Ces bacilles, entre autres, se rencontrent aussi dans le fromage. Ils sont détruits par l'acide lactique lui-même, lorsqu'il s'en est formé une certaine quantité; aussi ajoute-t-on, pour maintenir la fermentation, de la craie à la solution sucrée; l'acide lactique libre, qui prend naissance, se transforme ainsi en lactate de calcium. Une autre méthode de préparation de l'acide lactique consiste à chauffer le glucose en présence de lessive de soude.

L'acide lactique doit son nom à son existence dans le lait aigri, dans lequel il provient de la fermentation lactique du sucre de lait. L'odeur faiblement acide que possède le lait aigri n'est, toutefois, pas due à l'acide lactique, mais à des traces d'acides gras volatils, qui se forment simultanément. L'acide lactique lui-même est absolument inodore. Il se rencontre encore dans d'autres matières aigries, par exemple dans la choucroute et dans le fourrage comprimé pour les bestiaux.

On a obtenu l'acide lactique à l'état de pureté absolue, par distillation de l'acide hydraté, sous pression fortement réduite (1 mm); dans ces conditions, il est solide, cristallisé et fond à + 18°. Mais, généralement, il est connu sous forme d'un liquide incolore, sirupeux, qui contient de l'eau et possède une saveur fortement acide. Lorsqu'on le chauffe sous pression ordinaire, pour le débarrasser de son eau, il y a en même temps une partie de l'acide qui se change en anhydride (lactide, **180**) ; on le constate à la diminution du titre de l'acide. Parmi ses *sels*, nous ne

citerons que le sel de zinc, qui cristallise bien avec trois molécules d'eau de cristallisation.

La constitution de l'acide lactique résulte de sa synthèse à partir de l'acétaldéhyde, au moyen de la réaction cyanhydrique (**179**,5), et de sa formation par oxydation du glycol propylénique. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, il se scinde en aldéhyde et acide formique; la même réaction se passe, lorsqu'on chauffe l'acide lactique tout seul; ce dédoublement est, pour ainsi dire, le renversement de la réaction cyanhydrique; beaucoup d'oxyacides-α se comportent de la même façon.

L'acide lactique, $CH^3 - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - COOH$, contient un atôme de carbone asymétrique. D'après les remarques faites au § **53**, il faudra donc s'attendre à trois isomères optiques, qui, en effet, sont connus. L'acide lactique ordinaire, obtenu par synthèse, est *racémique*, c'est-à-dire qu'il consiste en parties égales d'acide lévogyre et dextrogyre; il est, par conséquent, optiquement inactif. Les modifications lévogyre et dextrogyre ont été préparées d'après les méthodes que nous décrirons en détail au § **193**. On nomme *acide sarcolactique*, une modification dextrogyre que l'on trouve dans le jus de viande.

183. En général, en partant des matières inactives, on ne peut pas arriver, par des transformations chimiques, à des formes optiquement actives. Étant donné que la modification inactive consiste en parties égales d'acides dextrogyre et lévogyre, ces deux derniers devront se former en quantité égale dans les synthèses. On peut se demander à quoi cela tient.

Les exemples suivants peuvent fournir la réponse à cette question. Le nitrile de l'acide lactique s'obtient par addition d'acide cyanhydrique à l'acétaldéhyde (**179**,5). Cette synthèse peut se représenter de la façon suivante :

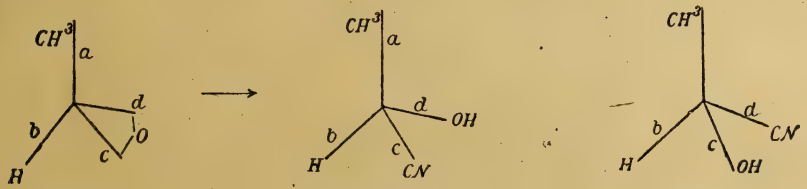


Fig. 54. Acétaldéhyde. — Fig. 55. Nitrile lactique. — Fig. 56. Nitrile lactique.

Ceci veut dire que l'addition de CNH peut avoir lieu de deux manières : ou la liaison *c* de l'atome d'oxygène, qui est fixé à deux valences de

carbone, peut se rompre et l'atome d'oxygène ne reste fixé qu'à *d* (fig. 55), ou alors *d* peut se rompre et la liaison *c* est maintenue entre le carbone et l'oxygène (fig. 56).

Ces figures se comportent, l'une par rapport à l'autre, comme un objet à son image réfléchie et ne peuvent être superposées ; ce sont des schémas d'atomes de carbone asymétriques; elles représentent le nitrile droit et gauche de l'acide lactique. On voit donc qu'une pareille addition peut donner naissances aux deux antipodes optiques.

On comprendra que les deux se forment en quantités égales, si l'on considère quelles sont les chances de formation des deux composés. Celles-ci sont absolument pareilles, la position de *d* et *c* étant la même par rapport à *a* et *b*; par conséquent, il n'y a pas plus de chance pour l'une que pour l'autre de ces deux liaisons d'être maintenue avec l'oxygène.

Dans le cas que nous venons de considérer, un atome de carbone asymétrique a pris naissance par addition. Voyons maintenant un exemple, dans lequel un pareil atome de carbone prend naissance par suite d'une substitution : la formation de l'acide propionique α-bromé, $\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^3\\COOH\end{matrix}$, à partir de l'acide propionique $\begin{matrix}cH\\dH\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH^3\\COOH\end{matrix}$. Suivant que H*c* ou H*d* est substitué par du brome, on obtient de nouveau les deux acides dextrogyre et lévogyre (voir fig. 54-56); ici encore, l'un aura autant de chances de se former que l'autre.

L'exemple de la formation de l'acide méthyléthylacétique

$$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}H\\COOH\end{matrix}$$

à partir de l'acide méthyléthylmalonique

$$\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>C<\begin{matrix}\overset{c}{COOH}\\\underset{d}{COOH}\end{matrix},$$

par élimination de CO^2, constitue un troisième mode de formation d'un atome de carbone asymétrique. Cette élimination de CO^2 peut de nouveau avoir lieu soit à la liaison *c* soit à *d*, avec les mêmes possibilités de formation pour les deux formes, de sorte qu'on obtient un mélange inactif.

Lorsqu'on soumet les acides lactiques optiquement actifs — et en général, les composés *actifs* — à une température élevée (200°), ils se trans-

forment en modification optiquement inactive. Il faut donc, pour cela, qu'une moitié de la quantité de la substance active se transforme en son isomère optique.

Dans certains cas, il n'est même pas nécessaire de chauffer. WALDEN a trouvé ainsi que l'éther isobutylique dextrogyre de l'acide propionique bromé, $CH^3CHBr.COOC^4H^9$, et encore quelques autres corps contenant un atome de brome fixé à l'atome C asymétrique, étaient devenus inactifs après avoir été abandonnés pendant trois ou quatre ans. Dans ce cas, la vitesse de transformation est devenue mesurable déjà à température ordinaire ; le plus souvent elle est si petite, dans ces conditions, que, même après un temps considérable, il ne se fait aucun changement notable; elle ne devient mesurable que sous l'effet d'une élévation de température, de même que toutes les réactions se trouvent considérablement activées par un dégagement de chaleur.

184. Comme exemple d'un oxyacide-β, nous citerons ici l'*acide éthylène lactique* ou *acide β-oxypropionique*, $CH^2OH.CH^2.COOH$. On peut le préparer synthétiquement par addition d'acide hypochloreux, HOCl, à l'éthylène, action du cyanure de potassium sur le produit d'addition et saponification du nitrile ainsi formé :

$$CH^2 : CH^2 \longrightarrow CH^2OH.CH^2Cl \longrightarrow CH^2OH.CH^2CN \longrightarrow CH^2OH.CH^2.COOH.$$

On peut encore obtenir ce composé en partant de l'acide β-propionique iodé. Il est sirupeux et se distingue de l'acide α-oxypropionique avant tout par le fait qu'il donne, lorsqu'on le chauffe, de l'acide acrylique avec élimination d'eau. Par oxydation de l'aldol (**114**), on obtient l'*acide β-oxybutyrique*. $CH^3.CHOH.CH^2.CO^2H$, qui passe, par élimination d'eau, très facilement à l'état d'acide crotonique. La structure de cet acide résulte, entre autres, de sa formation par réduction de l'acide cétonique correspondant (acide acétylacétique).

Lactones.

185. Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer plus haut, les oxyacides gras γ perdent facilement de l'eau et se transforment en lactones, et ceci fréquemment avec une facilité telle, que l'oxyacide gras γ, mis en liberté de ses sels, se transforme spontanément, avec perte de 1 mol. d'eau, en une lactone. Voici donc un nouvel exemple de la facilité avec laquelle se forment des corps cycliques à cinq atomes (**166**). Dans un grand nombre de cas, les oxyacides gras γ eux-mêmes ne sont pas connus ; par contre, leurs éthers-sels, leurs sels et leurs amides. Les lactones résistent à l'action d'une solution aqueuse de soude, mais se transforment, sous l'in-

fluence des alcalis caustiques, en sels d'oxyacides gras γ ; on peut en déduire leur structure. Ils peuvent être considérés comme éthers-sels internes des oxyacides. Les lactones peuvent se préparer de différentes manières. Lorsqu'on chauffe les acides à double liaison en position $\beta\gamma$ ou $\delta\gamma$ en présence d'acide sulfurique étendu, ils se transforment en lactones. On peut considérer cette formation de lactones comme une addition du carboxyle à la double liaison :

$$\overset{\gamma}{R.CH}:\overset{\beta}{CH}.\overset{\alpha}{CH^2}.CO \quad = \quad R.CH.CH^2.CH^2.CO$$

On obtient des acides non saturés $\Delta_{\beta,\gamma}$ (voir la signification de ce signe au § **177**), entre autres, par l'action des aldéhydes sur le succinate de soude, en présence d'anhydride acétique ; par exemple :

$$\begin{matrix} H \\ CH^3CO + H^2C.CO^2H \\ \cdot \\ H^2C.CO^2H \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ CH^3.C\text{——}HC.CO^2H \\ \cdot \qquad \cdot \\ \boxed{OH}\,\boxed{H^2C.COO}\,\boxed{H} \end{matrix}$$

Par élimination d'une molécule d'eau, on obtient un acide-lactone $CH^3CH.CH.CO^2H$, qui perd CO^2 par distillation sèche et se transforme dans

$$\begin{matrix} | \quad | \\ | \quad CH^2 \\ \quad \cdot \\ O\text{—}CO \end{matrix}$$

l'acide non saturé que l'on désire obtenir :

$$\begin{matrix} CH^3.CH.CH.\boxed{CO^2}\,H \\ | \quad | \\ | \quad CH^2 \\ \quad \cdot \\ O\text{—}CO \end{matrix} = CH^3.CH:CH.CH^2.CO^2H.$$

Une autre méthode de préparation des lactones consiste à réduire les acides cétoniques en position γ ; nous étudierons plus loin leur synthèse en détails.

Lorsqu'on fait bouillir les lactones avec de l'eau, elles se transforment partiellement en oxyacides correspondants ; la quantité d'acide ainsi formée dépend, entre autres, de la quantité d'eau ; il s'établit un état d'équilibre entre l'acide d'une part et la lactone + l'eau d'autre part :

$$\underset{\text{acide } \gamma\text{-oxybutyrique.}}{CH^2.OH.CH^2.CH^2.CO^2H} \rightleftharpoons \underset{\text{butyrolactone.}}{CH^2.CH^2.CH^2.CO} + H^2O.$$

Soit A la concentration de l'acide γ-oxybutyrique au début (en molécules par litre); si x molécules se sont transformées en lactone pendant le temps t, la vitesse de formation de la lactone sera à ce moment :

$$s = c(A - x),$$

c étant la constante de réaction. Or, inversement, la lactone + l'eau est aussi retransformée en acide. Lorsque la lactone se trouve dissoute dans une très grande quantité d'eau, on peut admettre, sans commettre d'erreur appréciable, que la quantité de cette dernière est constante. La vitesse de la transformation inverse sera alors exprimée par

$$s' = c'x,$$

c' représentant de nouveau la constante de réaction. La vitesse totale de la formation de la lactone est donc représentée à chaque moment par la différence de ces deux vitesses :

$$s - s' = \frac{dx}{dt} = c(A - x) - c'x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Lorsque l'état d'équilibre est atteint, s est devenu $= s'$; lorsque la valeur de x sera devenue x_1, on aura alors :

$$c(A - x_1) - c'x_1 = 0 \qquad \text{ou} \qquad \frac{c}{c'} = \frac{x_1}{A - x_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Les équations (1) et (2) peuvent se résoudre (au moyen du calcul intégral) par c et par c'. On peut appliquer absolument le même calcul à la formation d'éthers-sels à partir d'un acide et d'un alcool ; par conséquent, on peut calculer de cette façon la constante de réaction pour la formation de l'éther-sel d'une part et pour sa décomposition d'autre part.

A part l'eau, les lactones peuvent aussi fixer HBr ; on obtient ainsi les acides γ-bromés ; ceci résulte de la retransformation de ces acides bromés en lactones (**175**) ; elles fixent aussi l'ammoniaque, ce qui donne naissance aux amides des oxyacides γ.

---

2. Oxyacides bibasiques.

186. L'acide le plus simple de ce genre est l'*acide tartronique* $CO^2H.CHOH.CO^2H$, que l'on peut préparer par l'action de l'oxyde d'argent humide sur l'acide malonique bromé. L'acide tartroniqne est solide et cristallisé. Il fond à 187°, avec dégagement d'acide carbonique ; l'acide glycolique, qui devrait se former dans ces conditions, perd aussitôt de l'eau et se transforme en un polymère du glycolide (**181**).

187. L'*acide malique* $C^4H^6O^6$, est un corps assez important ; il se trouve dans différents fruits verts et s'extrait le mieux des sorbes non mûres. Il est solide, cristallisé, fond à 100° et est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. L'acide malique que l'on rencontre dans la nature est optiquement actif.

L'acide malique est un acide oxysuccinique, $CO^2H.CHOH.CH^2.CO^2H$. On en a différentes preuves. Ainsi, par exemple, lorsqu'on le chauffe en présence d'acide iodhydrique, il se réduit en acide succinique ; sous l'action de PCl^5, il se transforme en acide succinique monochloré, etc. La fonction alcool d'un hydroxyle résulte aussi de sa propriété de donner un acétate, lorsqu'on traite l'éther diéthylique par le chlorure d'acétyle.

Nous avons déjà parlé (**167**) de la préparation des acides fumarique et maléique en chauffant l'acide malique. En dehors de l'acide lévogyre naturel, on connaît encore un acide dextrogyre, obtenu en partant de l'acide tartrique droit, et un acide inactif, qui peut être dédoublé en ses deux constituants actifs, par cristallisation fractionnée de son sel de cinchonine. La formule de constitution de l'acide malique contient, comme on voit, un atome de carbone asymétrique.

Acides tartriques. $C^4H^6O^6$.

188. On connaît quatre acides tartriques répondant à la même structure :

$$CO^2H.CHOH.CHOH.CO^2H.$$

On les désigne de la façon suivante : acide tartrique droit, acide tartrique gauche, acide tartrique racémique ou paratartrique, acide antitartrique ; ces deux derniers sont optiquement inactifs. La formule de constitution indiquée résulte de la formation à partir de l'acide dibromosuccinique (acide fumarique ou maléique + brome), par ébullition de son sel d'argent en présence d'eau, et de la formation à partir du glyoxal, au moyen de la réaction cyanhydrique. Dans ces synthèses, ce sont naturellement les formes inactives qui prennent naissance (**183**). La molécule des acides tartriques contient, d'après la formule de constitution indiquée, deux atomes de carbone asymétriques.

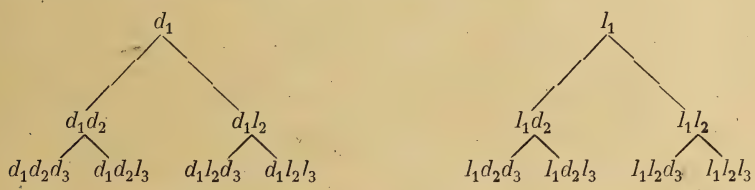
Nous représenterons la formule d'un pareil composé par C (*abc*)— C (*def*). Dans cette formule générale, les groupes fixés à chacun des atomes de carbone asymétriques sont différents ; dans ce cas, on dit que les atomes C asymétriques sont *inéquivalents*. Or, étant donné que le groupe situé à chacun de ces atomes C peut faire dévier le plan de polarisation aussi bien à droite qu'à gauche, il en résulte que, dans un composé contenant deux

atomes C asymétriques inéquivalents, les combinaisons suivantes seront possibles :

	1	2	3	4
C (*abc*)	droit	droit	gauche	gauche
|				
C (*def*	droit	gauche	gauche	droit —

autrement dit, il y a quatre isomères possibles, en dehors des combinaisons inactives, qui contiennent des quantités égales de deux isomères (1 avec 3 ; 2 avec 4).

Lorsqu'il existe trois atomes C asymétriques inéquivalents dans une molécule, le nombre des isomères est doublé, c'est-à-dire $2^3 = 8$, chacune des quatre combinaisons indiquées se trouvant encore combinée avec le troisième atome C lévogyre ou dextrogyre. De la même façon, on peut conclure que l'existence de n atomes C asymétriques donne lieu à 2^n isomères, en dehors des combinaisons inactives auxquelles il faut s'attendre par l'union de deux isomères actifs, mais de sens inverse.



Or, l'acide tartrique est un composé dont les atomes de carbone asymétriques sont fixés tous deux aux mêmes groupes, c'est-à-dire sont équivalents.

Le second et le quatrième cas deviennent ainsi identiques ; aussi faut-il s'attendre à trois isomères. De plus, comme 1 et 3 peuvent se combiner pour donner un corps racémique, le nombre total des isomères optiques sera de 4 :

	1	2	3	4
$CH(OH)CO^2H$)	droit	droit	gauche	combinaison inactive de 1 et 3
|				
$CH(OH)CO^2H$)	droit	gauche	gauche	

Les quatre acides $C^4H^6O^6$ indiqués ci-dessus correspondent, en effet, au point de vue des propriétés, à ces quatre acides que prévoit la théorie. Car l'acide tartrique droit et l'acide gauche doivent être exprimés par 1 et 3 ; les deux atomes de carbone dévient le plan de polarisation dans le même sens ; ils se renforcent donc mutuellement dans leur action. L'acide optiquement inactif 2 est l'acide antitartrique, car les actions des atomes C à pouvoirs rotatoires égaux, mais inverses, s'annulent. L'acide racémique, enfin, est l'isomère 4.

Il y a une différence importante entre les deux isomères inactifs, l'acide racémique et l'acide antitartrique. L'un, obtenu en mélangeant une solution d'acide tartrique droit et gauche à parties égales, est dédoublable en ses composants; l'autre, au contraire, ne peut se dédoubler, puisqu'il ne contient qu'une sorte de molécule. La déviation que produit l'acide tartrique droit et l'acide gauche est naturellement la même au point de vue numérique, mais de signe contraire.

A cette occasion, nous allons indiquer un procédé simplifié pour écrire les formules dans l'espace, procédé dû à E. Fischer et qui nous rendra encore bien des services dans la suite : les figures 57 et 58 représentent la configuration dans l'espace de deux atomes de carbone unis dans un composé $\begin{matrix} Cabc \\ | \\ Cabc \end{matrix}$ (**165**).

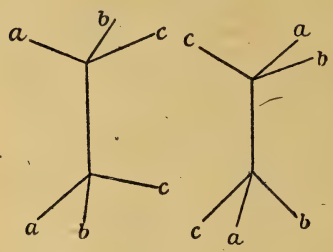
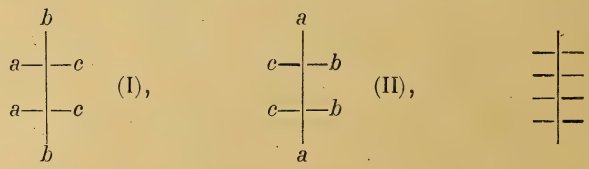


Fig. 57. Fig. 58.

Si l'on se représente les deux liaisons, qui fixent les atomes de carbone, comme étant dans le plan du papier, les liaisons *a* et *c* sont orientées en arrière et *b* en av nt. Représentons-nous maintenant *a*, *b* et *c* projetés sur le plan du papier et *a* et *c* en même temps orientés de telle façon, que la ligne *ac* soit perpendiculaire à la ligne qui relie les deux atomes de carbone et que *b* tombe sur le prolongement de cette ligne. On obtient alors la figure suivante (I) :



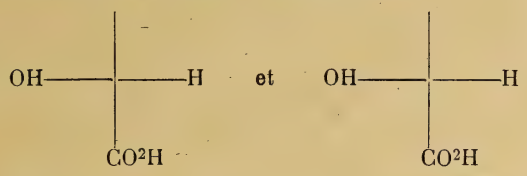
Si l'on fait tourner la figure **57** autour de son axe vertical, par exemple de façon à ce que *a* vienne se placer devant le plan du papier (fig. **58**), la projection donnera la figure II qui s'obtient par projection de la figure **57**, *a*, *b* et *c* se trouvant chacun déplacé.

Pour des chaînes à plusieurs atomes de carbone (par exemple quatre), on obtiendra de la même façon l'image de projection.

Ceci se comprend, si l'on se représente les figures du § **166** placées avec le plan, qui contient les liaisons des atomes de carbone, perpendiculairement au plan du papier et si l'on projette ensuite ces figures, comme il a été indiqué.

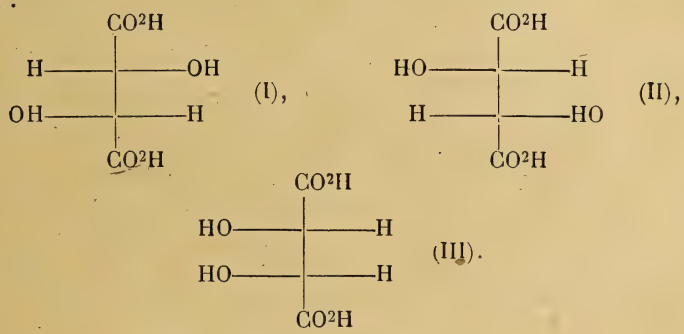
Si l'on partage l'image de projection de deux atomes C asymétriques au

milieu de la verticale par une horizontale et que l'on fait tourner la partie supérieure de 180° dans le plan du papier, le groupement identique de HO, H et CO^2H autour des atomes C asymétriques



indique que les deux atomes C dévient le plan de polarisation dans le même sens. Supposons que ce soit celui du groupement dextrogyre.

Si maintenant on réunit de nouveau les deux atomes de carbone (en déplaçant l'une des images de projection dans le plan du papier), on obtient la figure I :



qui est, par conséquent, la formule de projection de l'acide dextrogyre.

Il est alors facile à concevoir que les formules des acides tartrique gauche et antitartrique doivent être représentées par les figures II et III, tandis que l'acide racémique est une combinaison de II et III.

Les schémas de l'acide tartrique gauche et droit ainsi obtenus ne peuvent être superposés par déplacement dans le plan du papier (1); ils sont donc différents.

Acide tartrique droit.

189. Son sel acide de potassium, $C^4H^5O^6K$, qui est difficilement soluble dans l'eau, se rencontre dans le jus de raisins ; sa solubilité dans l'alcool étendu étant encore plus faible, ce sel se précipite lorsqu'on transforme ce jus, par fermentation, en vin. Il se dépose sous forme d'une masse blanche

(1) Ces *formules de projection* peuvent, il est vrai, être superposées par une rotation de 180° autour d'une ligne HO — H. Or, on sortirait ainsi du plan de projection, ce qui ne serait pas admissible. Avec un *modèle*, on peut se persuader que les *formules dans l'espace* ne peuvent être amenées à coïncider.

ou rouge sur le fond des tonneaux et porte le nom de *tartre* brut (*tartarus*). Le tartre, purifié par cristallisation, est connu sous le nom de *cremor tartari*. Pour obtenir l'acide tartrique droit, on fait bouillir le tartre brut en présence d'acide chlorhydrique, puis on précipite le tartrate de calcium, $CaC^4H^4O^6$, au moyen d'un lait de chaux. (Les sels de l'acide tartrique portent le nom de *tartrates*). On le lave bien et on le décompose par une quantité équivalente d'acide sulfurique; dans ces conditions, il se dépose du sulfate de chaux et l'acide tartrique passe en solution. En évaporant cette dernière, on obtient l'acide tartrique sous forme de gros cristaux transparents, qui répondent à la composition $C^4H^6O^6$ (par conséquent sans eau de cristallisation).

L'acide tartrique droit fond à 170°; il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il perd de l'eau et se transforme, suivant la durée et le degré du chauffage, en anhydrides. Si l'on chauffe plus fort, la masse brunit et dégage une odeur de caramel; à température encore plus élevée, la masse se carbonise, avec formation d'acide pyrotartrique et d'acide pyruvique. Sous l'influence de certaines bactéries, il peut être transformé en acide succinique.

A côté du sel acide de potassium, il faut encore citer le *sel neutre de potassium* et le *tartrate double d'antimonyle et de potassium* qui a la composition suivante : $2\ [KO^2C.CHOH.CHOH.CO^2(SbO)] + H^2O$; sous le nom d'*émétique*, ce corps est employé comme vomitif; on l'obtient en chauffant le sel acide de potassium dans l'eau en présence d'oxyde d'antimoine. Il est facilement soluble dans l'eau.

Un grand nombre de sels métalliques ne donnent pas de précipité d'hydroxydes, lorsqu'on les traite par les alcalis en présence d'acide tartrique. Ainsi, en ajoutant KOH aux sels de cuivre en présence d'acide tartrique, il ne se précipite pas de $Cu(OH)^2$.

Le mélange de sulfate de cuivre avec l'acide tartrique et la potasse (en excès) est connu sous le nom de liqueur de Fehling. C'est un réactif très employé pour la recherche du pouvoir réducteur d'un composé; car les substances réductrices précipitent, dans la liqueur bleu foncé, du protoxyde de cuivre jaune-rouge (ou un de ses hydrates).

Dans cette solution alcaline de cuivre, les groupes hydroxyles aux atomes de carbone du milieu sont entrés en réaction avec l'hydroxyde de cuivre; car 1 mol. de tartrate neutre alcalin dissout 1 mol. d'hydroxyde de cuivre ; ces tartrates doubles de cuivre et d'alcali ont même été obtenus cristallisés ; par exemple, le composé $C^4H^2O^6Na^2Cu + 2\ H^2O$, auquel on attribue la formule de constitution $Cu<\begin{matrix}O.CH.CO^2Na\\O.CH.CO^2Na\end{matrix} + 2\ H^2O$.

En solution aqueuse, ce composé est ionisé en Na et en anion complexe $Cu\left\langle\begin{matrix}O.CH.CO^2\\ |\\ O.CH.CO^2\end{matrix}\right.$; ceci résulte, premièrement, de ce que la liqueur ne donne pas les réactions ordinaires des ions Cu, car il ne se précipite pas d'hydroxyde de cuivre, quoique le liquide soit alcalin, et deuxièmement, de ce que, pendant l'électrolyse, le cuivre se dépose à l'anode.

La liqueur de Fehling ne se conserve pas longtemps; aussi est-il préférable de la préparer fraîchement avant de l'employer. Une autre solution alcaline de cuivre, qui est bien plus stable et fait le même usage que la liqueur de Fehling, a été indiquée par Ost ; elle consiste en un mélange de sulfate de cuivre et de carbonate acide et neutre de potassium et contient un carbonate double de cuivre et de potassium soluble.

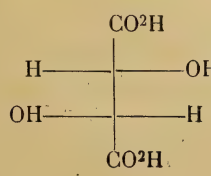
Acide tartrique gauche.

190. S'obtient au moyen de l'acide tartrique racémique. En dehors de ses propriétés optiques, cet acide, ainsi que ses sels, présentent les mêmes propriétés que l'acide tartrique droit. Ses sels, qui contiennent comme base des alcaloïdes actifs, diffèrent, cependant, de ceux de l'acide droit au point de vue de la solubilité.

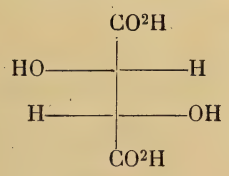
Acide tartrique racémique ou paratartrique.

191. Nous avons vu au § **183** qu'en chauffant des corps optiquement actifs, ils pouvaient être rendus inactifs, c'est-à-dire être transformés en un mélange, à parties égales, des isomères qui dévient le plan de polarisation en sens inverse. Cette transformation se trouve souvent considérablement facilitée grâce à la présence de certaines substances. Ainsi dans le cas présent : l'acide tartrique droit, chauffé avec un grand excès de lessive de soude, pendant 8 heures, au réfrigérant ascendant, devient inactif. Si l'on chauffe en présence d'eau seule, il faudra chauffer à une température notablement plus élevée et pendant un temps plus long pour que la transformation s'effectue. Dans ces conditions, il se fait aussi de l'acide antitartrique (**192**).

La transformation en corps inactif consiste dans le passage d'une moitié de l'acide en modification de sens inverse. Si le schéma de l'acide tartrique droit est représenté par I :



(I),



(II).

celui de l'acide lévogyre sera II; ces deux schémas montrent que l'échange des groupes, par lequel l'acide tartrique actif est transformé en son antipode actif (**183**), doit s'effectuer aux *deux* atomes de carbone asymétriques.

L'acide racémique est plus difficilement soluble dans l'eau que les deux acides actifs et s'en distingue par sa forme cristalline. Lorsqu'il est cristallisé, il répond à la composition $2C^4H^6O^6 + 2H^2O$. Ses sels aussi présentent, en partie, une teneur en eau de cristallisation autre que les acides actifs correspondants. On reconnaît qu'il est constitué par les deux composants actifs au fait qu'il s'obtient synthétiquement, ainsi que l'a montré Pasteur, en mélangeant des solutions d'acide droit et d'acide gauche. Lorsque ces solutions sont concentrées et qu'on les mélange, il se produit un dégagement de chaleur et l'acide racémique, bien plus difficilement soluble, se dépose par cristallisation. Inversement, l'acide racémique peut se scinder en ces deux acides.

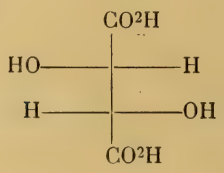
L'acide racémique, qui se distingue, ainsi que nous l'avons vu, à l'état solide, de l'acide tartrique droit et gauche, paraît ne consister, en solution ou comme éther-sel à l'état de vapeur, qu'en un mélange des deux acides actifs; du moins l'abaissement du point de congélation de sa solution étendue indique une molécule $C^4H^6O^6$ et la densité de vapeur des éthers-sels indique, de même, des molécules simples au lieu de molécules doubles.

La désignation *racémique* provient de l'acide tartrique racémique, *acidum racemicum*, auquel Pasteur a observé pour la première fois l'inactivité optique, qui est due à la présence de quantités égales d'isomères déviant le plan de polarisation en sens inverse.

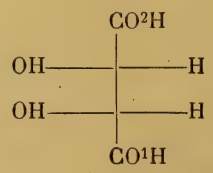
Acide antitartrique (mésotartrique).

192. Cet acide est, comme l'acide tartrique racémique, optiquement inactif et ne peut être décomposé en acides tartriques actifs. Il prend naisssance à côté de l'acide tartrique racémique, lorsqu'on fait bouillir l'acide tartrique droit en présence d'un très grand excès de lessive de soude, pendant quelques heures, au réfrigérant ascendant.

Si l'on attribue à l'acide tartrique droit la configuration I, on verra qu'il suffit, pour la formation de l'acide antitartrique, que l'échange de deux



(I),



(II).

groupes s'effectue à un *seul* atome de carbone asymétrique, alors que, pour la formation de l'acide racémique, l'échange doit avoir lieu aux deux atomes. Par conséquent, soit qu'on fasse bouillir l'acide droit en présence d'une lessive alcaline étendue, soit qu'on chauffe en présence d'acide chlorhydrique étendu, il se forme d'abord l'acide antitartrique et ensuite l'acide tartrique racémique. Aussi est-il probable que la formation de l'acide tartrique racémique ne résulte que de l'acide antitartrique d'abord formé. Rien que par l'action énergique des alcalis concentrés sur l'acide droit, on peut le transformer directement en acide tartrique racémique.

Le sel acide de potassium de l'acide antitartrique est plus facilement soluble dans l'eau froide que le sel correspondant des autres acides tartriques.

Au point de vue microchimique, l'acide tartrique, l'acide racémique et l'acide antitartrique se distinguent facilement grâce à la forme cristalline de leurs sels de chaux. De plus, le tartrate racémique de chaux est bien moins soluble que les sels de chaux des deux autres acides. La solution d'acide tartrique racémique est précipitée par l'eau de chaux, la solution des deux autres acides ne donne aucune précipitation.

193. Notre conception de la stéréostructure des acides tartriques concorde absolument avec le rapport qui existe entre ces acides d'une part et les acides fumarique et maléique d'autre part (**167**) ; en traitant ceux-ci par le permanganate en solution aqueuse, il y a fixation de deux groupes hydroxyles : l'acide fumarique se transforme en acide racémique, l'acide maléique en acide antitartrique. On peut se représenter que, par fixation de deux OH à l'acide maléique, il y a rupture, dans la figure 59, soit de la liaison 1.1′, soit 2.2′.

On obtient ainsi les schémas pour les acides tartriques (fig. 60 et fig. 61) :

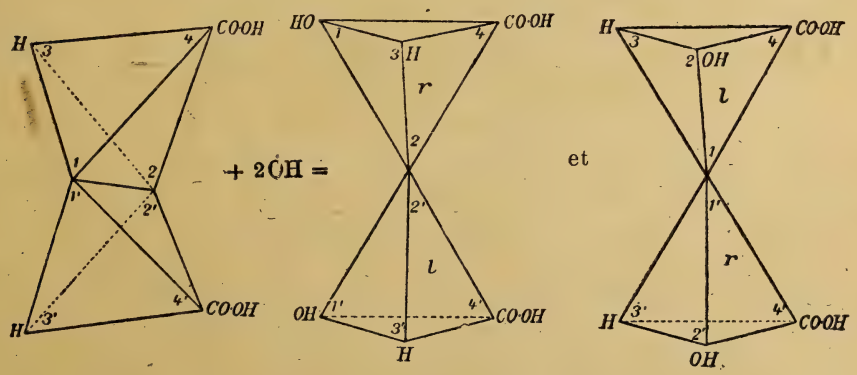
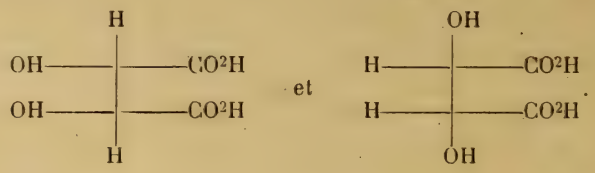


Fig. 59. Acide maléique.

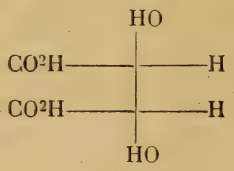
Fig. 60. Acide antitartrique.

Fig. 61. Acide antitartrique.

ou en projection :



Ces schémas, différents en apparence, sont en réalité identiques; ceci se conçoit facilement si on représente les premiers de la façon suivante (**188**) :



Si l'on fait tourner cette formule de 180° dans le plan du papier, elle peut être superposée à la première. Si on la compare avec le schéma donné au § **194**, on reconnaît la configuration de l'acide antitartrique. On voit ainsi que, par addition de 2 OH à l'acide maléique, il ne se forme que de l'acide antitartrique.

Il n'en est plus de même lorsque l'acide fumarique fixe 2 OH, ainsi que indiquent les figures 61 *bis*, 62 et 63.

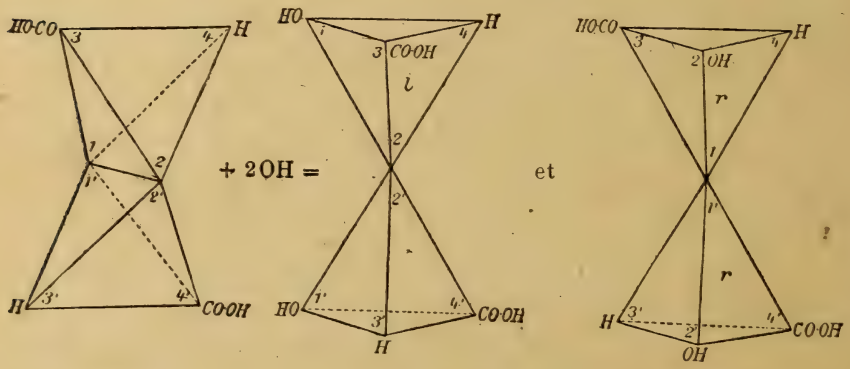
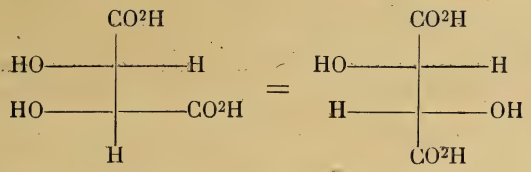


Fig. 61 *bis*. Fig. 62. Fig. 63.

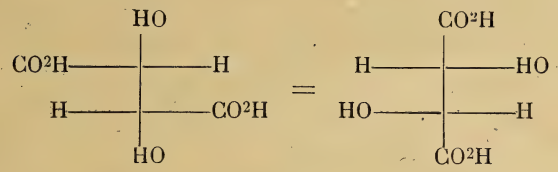
Acide fumarique. Acide tartrique racémique.

Suivant que la liaison 1.1′ ou 2.2′ se trouve rompue par addition, il se

forme deux schémas qu'aucune rotation ne peut amener en coïncidence; ceci se reconnaît encore mieux aux formules de projection suivantes :



et



Si on les compare aux formules de projection (**188**), on s'aperçoit de leur identité avec les acides tartriques droit et gauche.

Composés racémiques et dédoublement de ces derniers en composants optiquement actifs.

194. L'expérience a démontré que les propriétés physiques et chimiques des isomères optiquement actifs, mais déviant en sens inverse, concordaient en tous points; seul leur pouvoir rotatoire et quelques actions physiologiques encore peu étudiées les différencient les uns des autres. Ils possèdent, par conséquent, la même solubilité, les mêmes points de fusion et d'ébullition; leurs sels cristallisent avec le même nombre de molécules d'eau de cristallisation, etc. Aussi, le dédoublement d'un mélange racémique en ses composants actifs par les moyens habituels n'est-il pas possible, parce que la condition pour que cela se réalise, c'est-à-dire la différence des propriétés physiques et chimiques, fait défaut.

Pasteur a indiqué trois procédés qui permettent d'effectuer cette séparation. Le premier est basé sur le fait que, dans une solution de sels d'acides racémiques, il se dépose, par cristallisation lente, deux sortes différentes de cristaux, des dextrogyres et des lévogyres, que l'on peut séparer en les triant. Pasteur effectuait cette séparation en triant les cristaux de racémate double de sodium et d'ammonium, $C^8H^8O^{12}Na^2(NH^4)^2 + 2H^2O$.

Plus tard, on a trouvé que les cristaux de tartrate droit et gauche ne se déposaient séparément qu'à une température inférieure à 28°, tandis qu'au-dessus de cette température c'était le racémate qui cristallisait; le point

de transition (*Chimie Inorganique*, **70**) de ces sels se trouve, par conséquent, à 28°.

$$2Na.NH^4.C^4H^4O^6.4H^2O \rightleftharpoons C^8H^8O^{12}Na^2(NH^4)^2.2H^2O + 6H^2O.$$

tartrate double de Na et Am droit + gauche. — racémate double de Na et Am.

La figure 64 représente les formes cristallines des deux tartrates. On voit qu'elles se distinguent par la position différente des facettes *a* et *b* : les cristaux se comportent les uns vis-à-vis des autres comme un objet et son image; ce qui est à droite dans l'un, se trouve à gauche dans l'autre; on n'arrive pas à faire coïncider leurs faces par rotation.

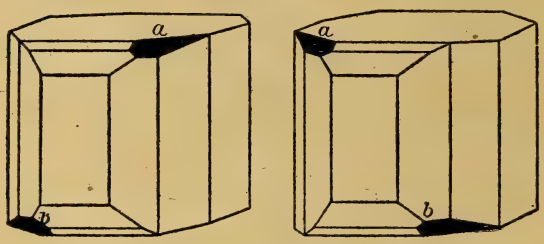


Fig. 64.
Formes cristallines du tartrate double de Na et Am droit et gauche.

On peut aussi réaliser la séparation des isomères optiques en amorçant la solution sursaturée d'une substance racémique par des cristaux qui sont isomorphes avec l'un des isomères. Ainsi, si l'on amorce une pareille solution de racémate de sodium-ammonium avec de l'asparagine lévogyre, ce sera le tartrate droit qui cristallisera à l'état de pureté, tandis que le tartrate gauche restera en solution. Il ne semble même pas que la substance qui sert à amorcer contienne nécessairement un atome de carbone asymétrique ; car, même en amorçant une solution sursaturée d'asparagine racémique par des cristaux de glycocolle, c'est aussi seulement l'un des antipodes optiques de l'asparagine qui cristallisera.

La seconde méthode de séparation, indiquée par Pasteur, est basée sur la différence de solubilité des sels des acides actifs, dont la base est un corps optiquement actif. Lorsque la base, qui s'est combinée à l'acide dextrogyre ou lévogyre, est optiquement inactive (comme dans le cas des sels métalliques), la configuration de la molécule du sel est tout à fait la même que celle de l'acide libre. La configuration des molécules de sels est représentée, comme celle des acides libres, par des schémas, qui se comportent comme un objet et son image. Mais du moment que les acides dextrogyre et lévogyre se combinent à une base active, par exemple dextrogyre, ceci n'est plus le cas; alors les configurations des molécules de sels ne se comportent plus comme un objet et son image; les propriétés physiques doivent donc différer dans ce cas. L'acide racémique, par exemple, peut être

dédoublé par son sel de cinchonine, le tartrate gauche de cinchonine étant difficilement soluble et cristallisant, par conséquent, avant le tartrate droit. On a intérêt à se servir du sel de strychnine comme base active, lorsqu'il s'agit de dédoubler l'acide lactique en ses constituants, et ainsi de suite.

On peut encore effectuer d'une autre façon la transformation de composés isomériques optiquement actifs en d'autres, dont les configurations ne se comportent plus comme un objet et son image. Dans le cas des acides, par exemple, par éthérification avec un alcool optiquement actif. Tandis que la vitesse d'éthérification avec un alcool optiquement inactif doit être absolument la même pour les deux « antipodes optiques », grâce à l'édifice semblable des éthers-sels formés, ces vitesses devront être différentes, comme dans le cas des isomères ordinaires, dès que les éthers-sels formés ne sont plus les images les uns des autres. Si l'on chauffe l'acide phénylglycolique (**314**) en présence de menthol (**355**) comme alcool actif, pendant une heure à 155°, l'acide non éthérifié est en effet lévogyre. De la même façon, on a pu utiliser la formation d'une amide à partir d'une base racémique et d'un acide actif pour la séparation de cette base en ses composants actifs.

La troisième méthode de séparation de Pasteur est basée sur la propriété de certains microorganismes de s'assimiler de préférence les molécules d'une certaine configuration. Ainsi, si l'on ajoute à une solution étendue d'acide lactique des sels nutritifs pour les bactéries et qu'on y ensemence le *bacillus acidi lactici*, la solution, d'abord inactive, deviendra peu à peu lévogyre, l'acide dextrogyre étant seul détruit par les bactéries. Si l'on ensemence une solution étendue d'acide racémique avec une moisissure, appelée *penicillium glaucum*, il ne restera, après un certain temps, que l'acide tartrique gauche, tandis que l'acide tartrique droit aura disparu.

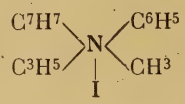
Le principe de ces méthodes est le même que celui des méthodes précédentes. Pendant leur croissance, les organismes donnent naissance à des substances particulières, les *enzymes*, qui provoquent la décomposition d'autres substances, d'une manière qu'on n'a encore pu éclaircir entièrement. Les enzymes sont optiquement actives; leurs différents effets sur les antipodes optiques peuvent donc s'expliquer de la même façon que dans les cas décrits plus haut.

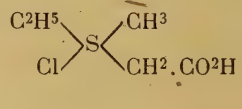
Composés optiquement actifs renfermant des atomes de carbone autres qu'asymétriques.

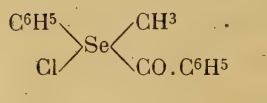
195. Les méthodes de séparation décrites dans le paragraphe ci-dessus ont permis de décomposer encore d'autres composés à constitution asymétrique en isomères optiques, comme il fallait s'y attendre d'après le principe de l'asymétrie moléculaire de Pasteur. La présence d'un atome de

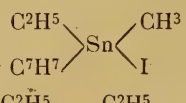
valence quelconque n, fixé à n substituants inégaux aura toujours comme conséquence une structure permettant deux configurations, dont l'une est l'image réfléchie de l'autre, mais qui n'est pas superposable avec elle.

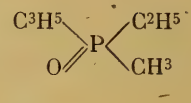
En employant les acides bromo-camphoro-sulfoniques-*d* et -*l* qui sont fortement optiquement actifs, on est arrivé à dédoubler des substances basiques du type mentionné en leurs composants optiquement actifs. Dans ce cas, la séparation n'était pas obtenue par cristallisation dans l'eau, mais dans l'acétone et dans d'autres dissolvants organiques ; ainsi leur scission hydrolytique était impossible. On connaît maintenant des substances optiquement actives renfermant des atomes asymétriques N, S, Se, Sn, P et Si, par exemple :

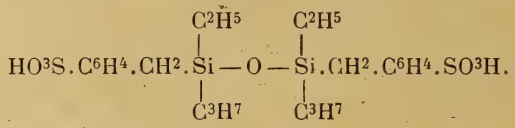










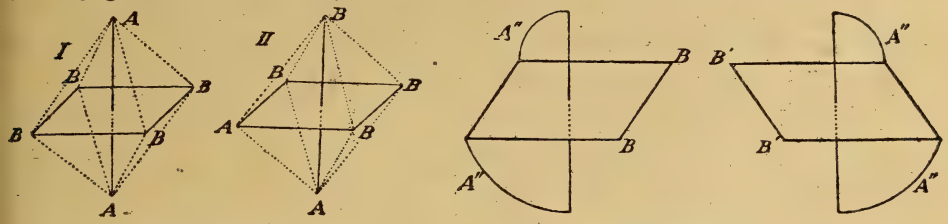


Tandis que dans le cas des composés contenant un atome tétravalent asymétrique on est conduit à la disposition tétraédrique, comme dans le cas du carbone, on n'a encore pu se mettre d'accord sur la façon dont il fallait se représenter la position et l'orientation des liaisons dans le cas de l'atome d'azote pentavalent asymétrique.

D'ailleurs, le fait qu'une structure asymétrique de la molécule provoque l'activité optique a aussi été confirmé par les recherches de Werner. Ainsi qu'il est dit au § **319** de la *Chimie Inorganique*, Werner admet que dans les composés métalliques complexes de Co, Cr, Fe, etc., six atomes ou groupes sont fixés directement à l'atome métallique et que ceux-ci sont situés sur les angles d'un octaèdre régulier, au centre duquel se trouve l'atome métallique.

Dans les composés du type $Me\frac{A^2}{B^4}$ il peut alors y avoir deux sortes de groupements : la « substitution axiale » I et la « substitution aux arêtes » II, ainsi qu'on le verra sur les figures ci-jointes; il doit donc exister deux stéréoisomères ; ils ont réellement été obtenus dans un certain nombre de cas. Il est facile de se rendre compte qu'il peut exister également deux stéréoisomères des composés du type $Me\frac{A^3}{B^3}$. Pour discerner si un composé MeA^2B^4 répond à la configuration I ou II, Werner part de l'hypothèse très rationnelle que la liaison d'un groupe divalent (tel que l'éthylènediamine,

l'acide carbonique, l'acide oxalique) n'est possible que dans le cas de substitution aux arêtes. Si alors on substitue l'acide carbonique, etc., par deux groupes monovalents, le nouveau composé répondra également à la configuration II.



Stéréoisomérie. Activité optique.

Or, les composés MeA^2B^4 avec groupes monovalents A et B ne peuvent être optiquement actifs, car les deux stéréoisomères ont un plan de symétrie. Mais si deux groupes divalents et deux groupes monovalents (ou trois groupes divalents) se trouvent en position octaédrique par rapport à l'atome métallique, deux formes seront possibles qui ne possèdent plus de plan de symétrie et ne peuvent être superposées. En effet, Werner a réussi à dédoubler un certain nombre de ces composés en composants optiquement actifs. Ce qui frappe est le pouvoir rotatoire spécifique très élevé dont sont doués beaucoup de ces composés; dans le cas d'une combinaison complexe du fer (la série tri-α-dipyridyle ferreuse), il atteint même la valeur de 500°.

196. Lorsqu'un corps racémique est liquide ou gazeux, il est constitué, en général, par un mélange des deux antipodes; nous avons déjà observé cela à propos de l'acide tartrique racémique et de ses éthers-sels (**193**). Or, lorsqu'il est cristallisé, trois cas sont possibles. D'abord, les cristaux individuels peuvent être dextrogyres ou lévogyres, de sorte qu'on peut les trier pour les séparer. On désigne, dans ce cas, la substance racémique comme un *conglomérat* des antipodes. Deuxièmement, on peut avoir affaire à une véritable combinaison de la modification dextrogyre et lévogyre. Dans ce cas, on a un *composé racémique*. Sa constitution peut être comparée à celle d'un sel double, se formant quand on fait cristalliser, dans certaines conditions, une solution contenant deux sels. Pour le troisième cas, il existe, de même, une analogie avec la cristallisation d'un mélange de solutions salines. On rencontre, dans ce cas, souvent des cristaux contenant les deux sels; la proportion de chacun des sels varie avec chaque cristal. Il arrive souvent que les sels peuvent cristalliser ensemble en toutes proportions; dans beaucoup de cas, cependant, la proportion ne varie qu'entre certaines limites. Une pareille cristallisation de sels donne naissance à des *cristaux mixtes*; lorsque celle-ci se produit avec des antipodes, on parle de *cristaux mixtes pseudoracémiques*.

Le produit résultant de la cristallisation d'une solution ou de la fusion d'une substance racémique, soit conglomérat, soit composé racémique, soit cristaux mixtes pseudoracémiques, peut dépendre, entre autres, de la température à laquelle a lieu la cristallisation. Nous en avons déjà vu un exemple à propos du racémate double de Na et Am; au-dessus de 28°, la solution de

ce sel laisse cristalliser le racémate, tandis qu'au-dessous de cette température, ce sont les tartrates (c'est-à-dire le conglomérat) qui se déposent séparément.

Bakhuis Roozeboom a indiqué le moyen de distinguer ces trois catégories de substances. Ceci est fort simple, lorsqu'il s'agit d'un conglomérat. Si on en prépare une solution saturée, celle-ci est saturée aussi bien du composé dextrogyre que du lévogyre; cette solution est, naturellement, inactive. Si l'on ajoute maintenant de la substance solide, soit lévogyre ou dextrogyre et que l'on agite de nouveau, la solution ne dissoudra plus rien, car elle est déjà saturée de la substance que l'on ajoute. La quantité de substance dissoute doit, par conséquent, rester la même et la solution doit, avant comme après, être inactive. Si, par contre, on avait affaire à un composé racémique, la solution primitive était bien saturée de ce dernier, mais non des deux modifications actives. En ajoutant, par conséquent, de la substance lévogyre ou dextrogyre à cette solution saturée, la quantité totale de substance dissoute sera différente et le liquide deviendra optiquement actif.

Il est souvent moins simple de reconnaître si l'on a affaire à des cristaux mixtes pseudoracémiques.

Oxyacides polybasiques.

197. Nous ne citerons que l'*acide citrique*, $C^6H^8O^7 + H^2O$; c'est un acide tribasique, très répandu dans le règne végétal; on l'a trouvé aussi dans le lait de vache. On l'extrait du suc des citrons non mûrs; ce suc contient jusqu'à 6-7 °/₀ d'acide citrique libre. On utilise la propriété de son sel tricalcique de se dissoudre facilement dans l'eau froide et très difficilement dans l'eau chaude pour l'extraire du suc de citron; le sel, traité par l'acide sulfurique étendu, met l'acide citrique en liberté.

Synthétiquement, on l'obtient par la voie suivante, qui permet aussi de se rendre compte de sa structure : On part de la dichlorhydrine symétrique, $CH^2Cl.CHOH.CH^2Cl$ (**159**), que l'on transforme, par oxydation, en dichloracétone symétrique. Par la réaction cyanhydrique, celle-ci donne $CH^2Cl.C\begin{cases}OH\\CH^2Cl\\CN\end{cases}$, et par saponification de ce composé, on obtient l'oxyacide $CH^2Cl.C\begin{cases}OH\\CH^2Cl\\COOH\end{cases}$. En traitant ce dernier par le cyanure de potassium, on obtient un dicyanure, qui donne finalement, par saponification, de l'acide citrique :

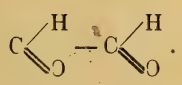
$$\begin{array}{c}CH^2.CN\\|\\C\begin{cases}OH\\CO^2H\end{cases}\\|\\CH^2.CN\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH^2.CO^2H\\|\\C\begin{cases}OH\\CO^2H\end{cases}\\|\\CH^2.CO^2H\end{array}.$$

La fonction alcoolique de l'acide citrique se reconnaît à la formation d'un dérivé acétylé, lorsqu'on traite son éther triéthylique par le chlorure d'acétyle.

L'acide citrique cristallise en cristaux limpides, à une molécule d'eau de cristallisation ; ces cristaux se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool. Si l'on évapore la solution aqueuse en chauffant jusqu'à une température de 130°, l'acide anhydre se dépose, par refroidissement, en cristaux incolores, qui fondent à 153°. Il sert à préparer des boissons rafraîchissantes et comme médicament ; on l'emploie aussi dans l'impression des étoffes de coton.

Aldéhydes et cétones polyvalentes. Dérivés halogénés des aldéhydes et cétones.

198. Le représentant le plus simple des *aldéhydes doubles* est le *glyoxal*, qui résulte de la combinaison des deux groupes aldéhydiques :



On arrive à ce composé de la façon suivante : on verse dans un cylindre de verre assez haut de l'acide azotique concentré, qu'on recouvre d'une couche d'eau et celle-ci, avec précaution, d'alcool, en ayant soin d'éviter que les couches liquides ne se mélangent. L'acide azotique, ainsi que l'alcool, se diffusent dans l'eau, dans laquelle se fait peu à peu une oxydation de l'alcool en glyoxal, avec formation simultanée d'acide glycolique, d'acide oxalique et d'autres produits d'oxydation.

Le glyoxal ainsi obtenu est une masse incolore, amorphe, qui est encore hydratée et facilement soluble dans l'eau ; mais lorsqu'elle est séchée (dans le vide à 110-120°), elle ne se redissout que très lentement. C'est un polymère de grandeur inconnue qui, dissous dans l'eau, réagit comme une molécule simple. En distillant ce polymère en présence d'anhydride phosphorique, il se dégage un gaz de belle couleur vert-smaragde, qui se condense, dans un récipient fortement refroidi, à l'état de beaux cristaux jaunes ; ils deviennent incolores si l'on refroidit davantage. Le point de fusion de ces cristaux est de 15° et le liquide jaune obtenu bout à 51°. C'est le glyoxal monomoléculaire, dont l'existence est de courte durée ; des traces d'eau surtout le transforment rapidement en polymère. C'est le représentant le plus simple d'un composé coloré contenant seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.

La structure du glyoxal comme aldéhyde double résulte de sa combi-

naison avec deux molécules de sulfite acide de soude et de la formation d'une dioxime. En outre, il présente aussi les autres réactions des aldéhydes ; par exemple la formation d'un miroir d'argent. Par fixation de deux atomes d'oxygène, le glyoxal se transforme en acide oxalique, dont il est l'aldéhyde double. Traité par la potasse, le glyoxal donne de l'acide glycolique ; dans cette réaction, l'un des groupes aldéhydiques est réduit, l'autre est oxydé. On peut se représenter qu'il y a fixation d'eau, d'après le schéma suivant :

$$\begin{matrix} H & H \\ C — C \\ O & O \end{matrix} + H^2O = CH^2OH.COOH.$$

La *dialdéhyde succinique*, $C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}.CH^2.CH^2.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$, a été obtenue par Harries, en traitant le diallyle, $CH^2:CH.CH^2 — CH^2.CH:CH^2$, dissous dans le chloroforme, par l'ozone. Il se forme, dans ces conditions, un produit d'addition :

$$\begin{matrix} CH^2.CH.CH^2 — CH^2.CH.CH^2 \\ \diagdown\!\diagup \qquad\qquad \diagdown\!\diagup \\ O^3 \qquad\qquad O^3 \end{matrix},$$

c'est-à-dire que chaque double liaison fixe une molécule d'ozone. Cette diozonide est un liquide sirupeux, explosif, qui, chauffé progressivement en présence d'eau, se décompose avec formation de la dialdéhyde dont nous venons de parler.

Harries a préparé toute une série d'*ozonides* de ce genre, dans lesquelles la double liaison fixait toujours O^3, comme dans le cas présent. En présence d'eau, elles se décomposent, en général, d'après le schéma suivant :

$$\begin{matrix} >C — C< \\ \diagdown\!\diagup \\ O^3 \end{matrix} + H^2O = >CO + OC< + H^2O^2$$

Ces ozonides et leur dédoublement sous l'influence de l'eau constituent un excellent moyen pour déterminer l'endroit des doubles liaisons. Ceci a été fait, par exemple, pour l'acide oléique ; sa formule indiquée au § **142** s'est trouvée ainsi confirmée.

Dicétones.

199. Les modes de formation et les propriétés de ces composés varient avec la distance des groupes carbonyles. On connaît des dicétones 1.2, $— \overset{1}{C}O.\overset{2}{C}O —$; des dicétones 1.3, $— \overset{1}{C}O\overset{2}{C}H^2\overset{3}{C}O —$; des dicétones 1.4 contenant le groupe $— \overset{1}{C}O.\overset{2}{C}H^2.\overset{3}{C}H^2.\overset{4}{C}O —$, et des dicétones plus élevées encore.

Dicétones 1.2. — On est arrivé à préparer les dicétones 1.2 par la voie

suivante : Si l'on ajoute à une cétone de l'azotite d'amyle et un peu d'acide chlorhydrique, on transforme un groupe CH^2 en $C{=}NOH$:

$$R.CO.C\begin{matrix}\boxed{\begin{matrix}H^2\\O\end{matrix}}\\NOC^5H^{11}\end{matrix}R' \longrightarrow R.COC.R' \;\; \begin{matrix}\|\\NOH\end{matrix}$$

Ces composés portent le nom d'*isonitroso-cétones*. En les faisant bouillir en présence d'acide sulfurique étendu, le groupe oxime est éliminé sous forme d'hydroxylamine et la dicétone prend naissance. De cette façon, on peut obtenir des composés qui sont à la fois cétones et aldéhydes, les *cétones-aldéhydes*, qui contiennent le groupe $-CO.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$.

Le *diacétyle*, $CH^3.CO.CO.CH^3$, s'obtient ainsi au moyen de la méthyléthylcétone. C'est un liquide jaune à odeur piquante, douceâtre ; il est soluble dans l'eau ; ses vapeurs ont la couleur du chlore. Point d'ébullition 88°, poids spécifique 0.973 à 20°. Il se comporte tout à fait comme un corps contenant deux groupes carbonyles ; il fixe 2 mol. CNH, donne une monoxime et une dioxime, etc. L'action de l'eau oxygénée démontre que les deux carbonyles sont réellement voisins, elle le transforme facilement et quantitativement en 2 mol. d'acide acétique :

$$\begin{matrix}CH^3.CO.\\OH\end{matrix}\Big|\begin{matrix}CO.CH^3\\-OH\end{matrix} = 2\,CH^3.COOH.$$

Les *dicétones* 1.3 se préparent par un procédé de condensation très général. Comme condensateur on se sert d'éthylate de sodium. Lorsqu'on met ce dernier en contact avec un éther-sel, il se forme un produit d'addition :

$$R.C.\begin{matrix}O\\OC^2H^5\end{matrix} + \begin{matrix}Na\\OC^2H^5\end{matrix} = R.C\begin{matrix}ONa\\OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}.$$

Une cétone $R'.CO.CH^3$ agira ensuite avec son groupe méthyle sur ce produit d'addition, de telle façon qu'il y a élimination de 2 mol. d'alcool, avec formation d'un produit de condensation :

$$R.C\begin{matrix}ONa\\\boxed{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}+\begin{matrix}H\\H\end{matrix}}\end{matrix}CH.CO.R' = R.C\begin{matrix}ONa\\=CH.CO.R'\end{matrix} + 2\,C^2H^6O.$$

Si l'on traite ce produit de condensation par un acide étendu, Na sera remplacé par H. D'après la formule de constitution, il devrait d'abord se former, dans ces conditions, un corps contenant un hydroxyle, fixé à du carbone possédant une double liaison. Or, nous avons vu (**134**) qu'en général les composés de ce genre ne sont pas stables et que le groupe $-C(OH){=}C-$ se transforme presque toujours spontanément en $-CO-CH^2-$. De même ici : $R.C{=}CH$ $\backslash OH.CO.R'$ devient $R.CO-CH^2-CO.R'$, c'est-à-dire une dicétone 1.3.

La méthode de Moureu pour la préparation des dicétones 1.3 consiste à faire agir les chlorures d'acides sur les dérivés sodés des homologues de l'acétylène :

$$\underset{\text{n-amylacétylure de sodium}}{CH^3(CH^2)^4.C\equiv C\boxed{Na+Cl}OC.CH^3} \longrightarrow \underset{\text{chlorure d'acétyle}}{CH^3(CH^2)^4.C\equiv C.COCH^3}.$$

Si l'on traite la cétone ainsi obtenue par l'acide sulfurique concentré, elle fixe de l'eau et on obtient une dicétone :

$$CH^3(CH^2)^4.C\equiv C.COCH^3 + OH^2 = CH^3(CH^2)^4.CO.CH^2.CO.CH^3.$$

Dans ces dicétones, l'hydrogène est remplaçable par des métaux. Elles présentent le caractère d'acides faibles ; toutefois, la constante de dissociation, par exemple celle de l'*acétylacétone*, $CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$, est très petite. Étant donné qu'il y a un groupe méthylénique sous l'influence de deux radicaux négatifs (CO), on peut admettre que les atomes d'hydrogène de ce même groupe sont remplaçables par des métaux. Ceci résulte aussi du fait que 2 atomes H seulement sont substituables; si cette propriété appartenait aux atomes H des deux groupes méthyléniques, on ne verrait pas pourquoi tous les six atomes H de ces groupes ne seraient pas remplaçables, leur liaison dans la molécule étant absolument de même nature.

L'*acétylacétone* s'obtient, d'après la réaction précédente, par condensation d'éther acétique et d'acétone. C'est un liquide incolore, à odeur agréable, il bout à 137°, son poids spécifique est de 0.979 à 15°. Lorsqu'on la fait bouillir en présence d'eau, elle se scinde en acétone et acide acétique et constitue ainsi un nouvel exemple de l'instabilité des composés, dans lesquels un atome de carbone est surchargé de groupes négatifs.

Parmi les dérivés métalliques de l'acétylacétone, il faut citer le sel de cuivre $(C^5H^7O^2)^2Cu$, qui est difficilement soluble dans l'eau, ainsi que le sel volatil d'aluminium, dont la densité de vapeur, déterminée par Combes, a conduit à la formule $Al(C^5H^7O^2)^3$; c'est ainsi qu'il a démontré que l'aluminium joue le rôle d'élément trivalent.

Ces dérivés métalliques possèdent des propriétés qui s'écartent notablement de celles des sels ordinaires. Un grand nombre de ces dérivés sont solubles dans le benzène, le chloroforme et d'autres liquides organiques, ce qui n'est pas le cas des véritables sels. Leur solution aqueuse ne conduit le courant que très faiblement. Ils ne présentent pas les réactions habituelles des métaux, ou alors ces réactions sont très lentes. De plus, quoique dans les composés ferriques et dans les composés de l'aluminium la base ainsi que l'acide soient très faibles, ces dérivés ne sont pas hydrolysés en solution aqueuse; car ils diffusent sans décomposition à travers du papier parchemin. Ils ont, par conséquent, beaucoup de ressemblance avec le cyanure de

mercure, dans lequel les propriétés des sels ordinaires font également défaut, par suite de l'absence presque totale d'ionisation.

Dicétones 1.4. — Nous citerons comme exemple de cette série de composés l'*acétonylacétone*, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO.CH^3$, dont nous indiquerons plus loin (**230**,4) la préparation. C'est un liquide incolore, à odeur agréable, qui bout à 194° ; son poids spécifique est de 0.970 à 21°. En partant de ce composé et d'autres dicétones 1.4, on peut préparer différents composés à chaîne fermée ; nous y reviendrons en détail aux §§ **395-397**.

Aldéhydes halogénées.

200. Parmi ces composés, il en existe un très important, le *chloral* ou *trichloracétaldéhyde*, $CCl^3.C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$, qui cristallise avec 1 mol. d'eau et s'emploie, sous le nom d'*hydrate de chloral*, comme soporifique extrêmement efficace. Le chloral se prépare industriellement, en faisant passer un courant de chlore parfaitement sec dans de l'alcool absolu, que l'on a soin de bien refroidir au début ; après quelques jours la réaction ralentit ; on élève alors la température progressivement, d'abord à 60°, puis à 100°. On continue à faire passer le courant de chlore jusqu'à saturation complète du liquide. On peut se représenter le mécanisme de cette réaction de la façon suivante : L'alcool donne d'abord naissance à de l'aldéhyde, qui passe successivement à l'état d'acétal, de dichloracétal et de trichloracétal. Ce dernier composé est transformé, par l'acide chlorhydrique formé, en alcoolate de chloral, $CCl^3.CH<\begin{smallmatrix}OC^2H^5\\OH\end{smallmatrix}$. On a isolé quelques-uns de ces produits intermédiaires, par exemple le dichloracétal.

$$CH^3.CH^2.OH + Cl^2 = CH^3.CH\left\langle\begin{matrix}Cl\\O\,|\,H\end{matrix}\right. + HCl = \underset{\text{aldéhyde.}}{CH^3.C\left\langle\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\right.} + 2HCl\,;$$

$$\underset{\text{acétal.}}{CH^3.HC\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} \longrightarrow \underset{\text{dichloracétal.}}{CHCl^2.HC\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.} \longrightarrow$$

$$\underset{\text{trichloracétal.}}{CCl^3.HC\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\O\,\boxed{C^2H^5+Cl}\,H\end{matrix}\right.} \longrightarrow \underset{\text{alcoolate de chloral.}}{CCl^3.HC\left\langle\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.}.$$

Le produit final de la chloruration est l'alcoolate de chloral, une masse cristallisée. Sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, cet alcoolate

donne naissance au chloral, $CCl^3.CHO$, qui est un liquide huileux, incolore, à odeur pénétrante. Il bout à 97° et a un poids spécifique de 1.512 à 20°. Lorsqu'on additionne ce liquide d'une quantité convenable d'eau, c'est-à-dire d'une molécule pour une molécule de chloral, il se solidifie avec un dégagement de chaleur notable, en donnant un composé cristallisé, l'hydrate de chloral; on attribue à ce dernier la formule $CCl^3.CH(OH)^2$, parce qu'il ne donne plus *toutes* les réactions des aldéhydes. Ainsi, par exemple, il ne colore pas l'acide fuchsinesulfureux en rouge. Nous avons donc affaire ici à un des rares composés coutenant deux groupes OH à un *seul* atome de carbone. La structure du chloral se déduit du fait qu'il donne, comme les aldéhydes, un miroir d'argent, lorsqu'on le traite par une solution ammoniacale d'argent, et qu'il s'oxyde, sous l'influence de l'acide azotique, en acide trichloracétique.

201. Les solutions alcalines scindent le chloral, déjà à température ordinaire, en chloroforme et acide formique :

$$\begin{array}{l|l} CCl^3 & C\,{}^{H}_{O} \\ +H & HO \end{array} = CCl^3H + HCOOH.$$

Le chloroforme ainsi préparé est caractérisé par sa grande pureté; aussi se sert-on de ce procédé pour la préparation du chloroforme officinal.

Lorsque cette réaction a lieu à basse température et en solution très étendue (environ 0.01 normale), elle s'effectue avec une vitesse mesurable. Ces mesures ont démontré que la réaction était monomoléculaire et non bimoléculaire, ainsi que l'indique l'équation. Ceci s'explique ainsi : la base et le chlorhydrate donnent d'abord une sorte de sel : $CCl^3.CH{}^{OH}_{OK}$, qui est décomposé ensuite en chloroforme et formiate. La conductibilité électrique du mélange des solutions de chlorhydrate et de base indique aussi une combinaison de ces molécules.

ALDÉHYDES-ALCOOLS ET CÉTONES-ALCOOLS (HYDRATES DE CARBONE)

---

202. Les aldéhydes-alcools et cétones-alcools portent le nom d'*hydrates de carbone, lorsqu'elles contiennent le groupe caractéristique* —CHOH.CO—, c'est-à-dire un groupe carbonyle fixé à un atome de carbone qui porte un

groupe hydroxyle. Le nom d'hydrate de carbone provient du fait que la plupart de ces composés répondent à la formule $C^nH^{2n}O^n$, c'est-à-dire qu'ils contiennent du carbone et H et O dans la proportion dans laquelle ils fournissent de l'eau. A cette catégorie appartiennent les sucres, l'amidon et d'autres composés de grande importance.

On divise les *hydrates de carbone* en deux classes principales. L'une comprend ceux qui, par hydrolyse, se scindent en composés plus simples, possédant encore toutes les propriétés des hydrates de carbone. On les nomme *polyoses*. La seconde classe réunit toutes les sortes qui, dans les mêmes conditions, ne se scindent pas plus loin en hydrates de carbone. On les désigne sous le nom de *monoses*. Nous considérerons d'abord ces dernières.

Nomenclature des monoses et de leurs dérivés. Propriétés générales.

203. Lorsque les monoses sont des aldéhydes, on les nomme *aldoses*; lorsqu'elles sont des cétones, on les désigne sous le nom de *cétoses*. On indique le nombre d'atomes de carbone dans la molécule, en faisant précéder la terminaison « ose » de l'adjectif numéral correspondant, par exemple pentose, hexose, heptose, etc. Pour exprimer si un composé est aldéhyde ou cétone, on place devant son nom la désignation « aldo- » ou « céto- ».

Lorsque les polyoses sont formées de deux monoses moins $1H^2O$, on les nomme *bioses*; par exemple *hexobioses*, lorsqu'elles contiennent deux mol. d'hexose; lorsqu'elles sont formées de trois mol. de monose moins $2H^2O$, on les nomme *trioses*, par exemple *hexotrioses*, etc.

Les aldoses, en tant qu'aldéhydes, peuvent être transformées, par oxydation, en acides monobasiques correspondants. Les pentoses donnent ainsi naissance aux *acides pentoniques*, les hexoses aux *acides hexoniques*, etc. Or, l'oxydation peut aller plus loin; la formule d'une aldose est, en général, $CH^2.OH(CHOH)^nC\overset{H}{O}$ (voir plus bas); le groupe CH^2OH peut également être oxydé en carboxyle; dans ces conditions, on obtient un acide bibasique. Les cétoses donnent, naturellement, par oxydation, des acides contenant moins d'atomes de carbone.

Par réduction (fixation de deux atomes d'hydrogène), les aldoses et les cétoses donnent les alcools correspondants; par réduction d'une hexose, on obtient donc une *hexite*; par réduction d'une pentose, une *pentite*, etc.

204. On connaît quatre réactions communes à toutes les monoses, dont deux sont également caractéristiques pour les aldéhydes (**111**) :

1) En les chauffant en présence d'une solution ammoniacale d'argent, il se fait un miroir d'argent.

2) Chauffées en présence des alcalis, les monoses se colorent en jaune, ensuite en brun et finalement donnent une matière résineuse.

3) Elles réduisent à chaud une solution alcaline de cuivre (liqueur de Fehling, ou d'Ost, **189**).

4) Chauffées en solution acétique étendue, en présence d'un excès de phénylhydrazine, $C^6H^5HN—NH^2$, elles donnent un précipité jaune, finement cristallisé, insoluble dans l'eau, une *osazone*. Les osazones se forment de la façon suivante :

Ainsi que nous l'avons dit, le groupement — CHOH — CO — est caractéristique pour les sucres.

Nous avons déjà étudié, au § **111**, l'action de la phénylhydrazine sur le groupe carbonyle ; par soustraction d'eau, il se forme l'hydrazone :

$$\begin{array}{c}|\\ C\\ |\end{array} \boxed{O + H^2}\ N.NHC^6H^5 = \begin{array}{c}|\\ C\\ |\end{array} = N.NHC^6H^5 + H^2O.$$

Ici, une seconde molécule de phénylhydrazine agit en même temps sur le groupe $\begin{array}{c}|\\ CHOH\\ |\end{array}$; celui-ci perd deux atomes d'hydrogène, qui scindent une molécule de phénylhydrazine en ammoniaque et aniline :

$$\begin{array}{c} C^6H^5NH.NH \\ +H\ \ H \end{array} = \underset{\text{aniline.}}{C^6H^5.NH^2} + NH^3.$$

Par suite de cette élimination de deux atomes d'hydrogène, le groupe — CHOH — est donc transformé en carbonyle — CO —, qui réagit ensuite avec une troisième molécule de phénylhydrazine, avec formation d'hydrazone :

Le groupe $\begin{array}{c}|\\ CHOH\\ |\\ CO\\ |\end{array}$ donne ainsi naissance au groupe $\begin{array}{c}|\\ C = N.NC^6H^5\\ |\\ C = N.NC^6H^5\\ |\end{array}$,

qui est le *groupe caractéristique de l'osazone*. Nous démontrerons plus loin (**208**) que les deux radicaux de phénylhydrazine se portent, en effet, sur des atomes de carbone immédiatement voisins. Les osazones ont une grande importance, étant donné qu'elles permettent de reconnaître les monoses; car les monoses sont très facilement solubles dans l'eau et

cristallisent très difficilement en présence d'autres substances, par exemple en présence des sels; aussi ne peuvent-elles être toujours extraites de leurs solutions. Mais grâce à la transformation en osazones difficilement solubles dans l'eau, on arrive à séparer les monoses de la solution aqueuse. En déterminant le point de fusion, on peut alors établir à quelle osazone, et partant à quelle monose, on a affaire; car, en faisant recristalliser l'osazone dans une solution étendue de pyridine, on l'obtient facilement à l'état de pureté.

Constitution des monoses.

205. Nous allons maintenant établir la constitution des aldohexoses; une fois celle-ci connue, on connaîtra en même temps les formules de constitution des autres monoses, celles-ci ayant avec les hexoses des rapports génériques. Leur structure se déduit des faits suivants :

1) La formule moléculaire des hexoses est $C^6H^{12}O^6$;

2) Leur molécule contient un groupe carbonyle; car elles sont aldéhydes ou cétones, ainsi qu'il résulte des réactions indiquées ci-dessus, à savoir de l'oxydation en acide, de la réduction en alcool et des réactions des aldéhydes, puis aussi de la propriété de fixer l'acide cyanhydrique.

3) Dans les hexoses connues jusqu'à présent, on trouve une chaîne normale de six atomes de carbone; car, si on les réduit en hexite et que l'on soumet cette dernière à une nouvelle réduction au moyen de l'acide iodhydrique à température élevée, on obtient de l'iodure d'hexyle n-secondaire :

$$CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CHI.CH^3.$$

La structure de cet iodure résulte de sa transformation en alcool correspondant et de l'oxydation de ce dernier en n-butylméthylcétone, $CH^3.CH^2.CH^2.CH^2.CO.CH^3$ (cette cétone donnant, par une nouvelle oxydation, de l'acide butyrique-n et de l'acide acétique).

4) Les hexoses contiennent cinq groupes hydroxyles. Si on les chauffe en présence d'anhydride acétique (et d'une petite quantité d'acétate de sodium ou de chlorure de zinc), on obtient des dérivés penta-acétylés.

Ces faits conduisent, pour une aldohexose, à la formule de constitution suivante :

Chaîne de carbone normale : $C-C-C-C-C-C$;

un groupe aldéhydique : $C-C-C-C-C-C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$;

cinq hydroxyles : $\begin{array}{c}C-C-C-C-C-C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}\\ \;\;|\;\;\;\;|\;\;\;\;|\;\;\;\;|\;\;\;\;|\\ \;OH\;\;OH\;\;OH\;\;OH\;\;OH\end{array}$.

Dans la formule moléculaire $C^6H^{12}O^6$, il reste encore six atomes d'hydrogène qu'il y aura juste moyen de caser, à condition que les atomes C de la chaîne ne soient tous fixés ensemble que par une liaison; la formule de l'aldohexose sera par conséquent :

$$\begin{array}{ccccccccccc} CH^2 & - & CH & - & CH & - & CH & - & CH & - & C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}. \\ | & & | & & | & & | & & | & & \\ OH & & OH & & OH & & OH & & OH & & \end{array}$$

Pour une cétohexose on trouve de manière analogue :

$$CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CO.CH^2OH;$$

la place du groupe CO se trouve par oxydation (**208**,2).

Dans ces formules, il n'y a que la distribution des groupes hydroxyles (et, par conséquent, aussi des atomes d'hydrogène) sur les atomes de carbone qui soit encore quelque peu arbitraire; car seule la règle générale, indiquée au § **153**, est entrée en ligne de compte, règle qui dit que chaque atome de carbone n'est lié, en général, qu'à un seul groupe hydroxyle. On peut, cependant, démontrer plus exactement que les monoses ne contiennent pas deux groupes hydroxyles fixés à un même atome de carbone, et ceci de la façon suivante : Dans la réduction d'une hexose, $C^6H^{12}O^6$, en hexite, $C^6H^{14}O^6$, il y a fixation de deux atomes d'hydrogène. Celle-ci ne peut avoir eu lieu qu'à l'atome d'oxygène possédant une double liaison. Par conséquent, s'il en était ainsi dans l'hexose, on devrait trouver aussi dans l'hexite formée deux groupes hydroxyles à un même atome de carbone. Or, les composés contenant deux groupes OH à un même atome de carbone, possèdent les propriétés des aldéhydes ou des cétones; car ils perdent facilement de l'eau et se transforment en aldéhydes ou cétones (**200**). Or, les hexites sont des composés de nature exclusivement alcoolique; elles ne donnent aucune des réactions caractéristiques des aldéhydes ou des cétones. Par conséquent, elles ne contiennent pas deux groupes OH à un même atome de carbone; ceci ne peut donc être davantage le cas dans les hexoses.

De même, l'existence de trois hydroxyles à un atome de carbone final n'est pas possible. Si de pareils corps existaient, ils se transformeraient, par perte d'une molécule d'eau, en acides : $-C\begin{cases}OH\\O\begin{cases}H\\OH\end{cases}\end{cases}$ (**86**).

Toutefois, les monoses ne possèdent pas de propriétés acides; leur solution aqueuse ne conduit pas le courant; car, dans le cas d'un acide contenant tant de groupes hydroxyles, il faudrait s'attendre à une

constante de dissociation notablement plus élevée que dans le cas d'un acide gras saturé à même nombre d'atomes C (**180**).

On connaît, cependant, des combinaisons d'hydrates de carbone avec des bases, par exemple avec la chaux ou la strontiane (*saccharates*). Celles-ci doivent donc être considérées comme des alcoolates.

Par conséquent, pour des aldohexoses, il ne reste que la formule de constitution indiquée ci-dessus. Cette démonstration s'appliquant à la constitution de toutes les monoses, celles-ci devront *toutes* posséder la *même* formule de constitution. Elles doivent donc être stéréoisomères; en effet, ceci est possible; car la formule de constitution contient des atomes de carbone asymétriques; une aldohexose en possède quatre; il faudra donc s'attendre à $2^4 = 16$ isomères optiques; dans la formule suivante, les atomes C asymétriques sont représentés en italiques :

$$CH^2OH.\mathit{C}HOH.\mathit{C}HOH.\mathit{C}HOH.\mathit{C}HOH.C\overset{H}{O}.$$

Modes de formation des monoses.

206. 1) Par hydrolyse (dédoublement avec fixation d'eau) des polyoses (**202**) et des *glucosides*. Ces derniers sont des produits naturels, qui se décomposent avec fixation d'eau sous l'action des enzymes ou des acides étendus, en fournissant une espèce d'hydrate de carbone et un ou plusieurs composés de nature différente.

2) Par oxydation des alcools correspondants, par exemple au moyen de l'acide azotique. L'arabite, $C^5H^{12}O^5$, donne ainsi l'arabinose $C^5H^{10}O^5$, la xylite le xylose, la mannite, le mannose, etc.

Par oxydation ménagée de la glycérine au moyen d'eau oxygénée, en présence d'oxydule de fer ou de brome et de carbonate de soude, on obtient un liquide sirupeux, qui donne les quatre réactions des monoses mentionnées plus haut. Ce composé porte le nom de *glycérose*. Lorsqu'on le prépare d'après la première méthode, il consiste essentiellement en aldéhyde glycérique (I); d'après la seconde méthode, il se fait exclusivement du dioxyacétone (II). Bertrand a démontré que sous l'influence de la bactérie du sorbose, la glycérine (et d'autres alcools polyhydratés) s'oxydait exclusivement en dioxyacétone. L'osazone de la glycérose, la *glycérosazone*, a, pour les deux composés, la formule III.

$$\begin{array}{lcl} CH^2OH & & CH^2OH \\ \cdot & & \cdot \\ CHOH & \text{II} & CO \\ \cdot & & \cdot \\ C\overset{H}{O} & & CH^2OH \end{array} \qquad \text{III} \quad \begin{array}{l} CH^2OH \\ \cdot \\ C = N.NH.C^6H^5 \\ | \\ CH = N.NH.C^6H^5 \end{array}$$

Elle cristallise en tablettes jaunes et fond à 131°. D'après la nomenclature indiquée ci-dessus, le glycérose doit être considéré comme une *triose*.

3) En partant des dérivés bromés des aldéhydes, par échange du brome contre de l'hydroxyle, échange qui peut s'effectuer sous l'action de l'eau de baryte à froid.

En partant de l'aldéhyde monobromée, $CH^2Br.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$, on obtient de cette façon le terme le plus simple du groupe des sucres, l'*aldéhyde glycolique*, (le *glycolose*) $CH^2OH.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$, qui donne toutes les réactions des monoses. Le glycolose cristallise très bien et fond à 97° en se décomposant; il se polymérise facilement et se volatilise dans la vapeur d'eau.

4) Par condensation aldolique de la formaldéhyde; sous l'action de l'eau de chaux, il se fait une masse sirupeuse, de saveur sucrée, qui contient des composés répondant à la formule $C^6H^{12}O^6$. Le produit de condensation brut a reçu le nom de *formose*. Six molécules de formaldéhyde se sont donc combinées d'une manière analogue que dans la formation de l'aldol :

$$H^2CO + HCO + HCO + HCO + HCO + HCO =$$
$$H^2COH.C\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}.C\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}.C\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}.C\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}.$$

On a aussi obtenu une hexose par condensation aldolique de l'aldéhyde glycérique (par conséquent deux molécules). Comme point de départ, on s'est servi de l'acroléïne; en traitant son produit d'addition dibromé par l'eau de baryte à froid, on a préparé l'aldéhyde glycérique. L'hexose, obtenue au moyen de l'acroléïne, a reçu le nom d'*acrose*. L'acrose est aussi un constituant du formose; il est optiquement inactif, comme toutes les substances préparées par synthèse pure.

5) On connaît aussi des méthodes qui permettent d'obtenir plus ou moins de monoses à un atome de carbone par synthèse ou décomposition graduelle. En voici un exemple : une aldohexose peut fixer de l'acide cyanhydrique et ce produit d'addition donne, par saponification, un acide monobasique à sept atomes C :

$$CH^2.OH.CHOH.CHOH.\overset{\gamma}{C}HOH.\overset{\beta}{C}HOH.\overset{\alpha}{C}HOH.COOH.$$

Dans cet acide, le groupe hydroxyle γ réagit facilement sur le groupe carboxyle, avec formation de lactone :

$$CH^2OH.CHOH.CHOH.CH.CHOH.CHOH.CO.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

Ces lactones sont réduites en solution aqueuse par l'amalgame de sodium, avec formation des aldéhydes correspondantes, des aldoses. On conçoit l'importance de cette synthèse; en appliquant alternativement la synthèse cyanhydrique et la réduction de la lactone, on peut obtenir progressivement des aldoses contenant théoriquement un nombre d'atomes de carbone aussi élevé qu'on le désire. On est arrivé de cette façon jusqu'aux monoses (neuf atomes de carbone). Ces monoses supérieures ne sont pas des produits naturels.

La décomposition graduelle des monoses s'effectue de différentes façons. Les tétroses peuvent s'obtenir en partant des pentoses, par oxydation de ces dernières et formation d'acides pentoniques ; en traitant leurs sels de chaux par H^2O^2 en présence d'acétate ferrique, l'oxydation se poursuit :

$$\underset{\text{acide pentonique.}}{CH^2OH.(CHOH)^3.CO^2H} + O = \underset{\text{tétrose.}}{CH^2OH.(CHOH)^2.C\overset{H}{O}} + CO^2 + H^2O.$$

Une autre méthode consiste à transformer les acides monobasiques, formés par oxydation des monoses, en amides correspondantes et à traiter ces dernières par NaClO :

$$\underset{\text{amide de l'acide gluconique}}{CH^2OH.(CHOH)^4.CONH^2} \xrightarrow{(NaClO)} CH^2OH.(CHOH)^4.NCO \xrightarrow{(NaOH)}$$

$$\longrightarrow \underset{\text{arabinose.}}{CH^2OH.(CHOH)^3.C\overset{H}{O}} + NaCNO.$$

Pentoses.

207. On connaît différentes *pentoses*. Nous retiendrons ici l'*arabinose* et le *xylose*. On rencontre dans un grand nombre de plantes des polyoses de ces deux composés (*pentosanes*). L'*arabinose* s'obtient en faisant bouillir la gomme arabique ou la gomme du cerisier avec des acides étendus; l'arabinose racémique se rencontre aussi dans l'urine, dans les cas de pentosurie; le *xylose* (*sucre de bois*) s'extrait, par le même procédé, du son, du bois, de la paille et surtout des noyaux d'abricots, etc. Les pentosanes se rencontrent, en général, dans les tissus lignifiés. L'arabinose cristallise très bien; il fond à 160° et a une saveur sucrée. Son osazone fond à 157°. Le xylose aussi cristallise bien; son osazone fond à 160°.

L'arabinose et le xylose ont la formule suivante :

$$CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.C\overset{H}{O};$$

ce sont, par conséquent, des aldoses.

Leur structure se déduit du produit qui résulte de l'oxydation ménagée au moyen de l'eau de brome; on obtient ainsi l'*acide arabonique* ou l'*acide xylonique*, qui répondent, tous deux, à la formule $CH^2.OH.(CHOH)^3.CO^2H$. Ces acides sont, par conséquent, stéréoisomères. Lorsqu'on les soumet à une oxydation plus énergique, ils donnent, tous deux, de l'*acide trioxyglutarique*, $CO^2H.(CHOH)^3.CO^2H$ (sa constitution se déduit du fait qu'il donne, par réduction, de l'acide glutarique) ; l'acide qui dérive de l'arabinose est optiquement actif, celui qui dérive du xylose est inactif. Il faut donc admettre, dans ce cas aussi, qu'il y a stéréoisomérie. Par réduction, les pentoses donnent des alcools pentavalents stéréoisomères, l'arabite ou la xylite. La synthèse cyanhydrique transforme les pentoses en hexoses, preuve que dans les pentoses la chaîne de carbone est aussi normale et que chaque atome C ne fixe qu'un groupe OH :

$$CH^2OH.(CHOH)^3C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} \longrightarrow CH^2OH(CHOH)^3C\begin{matrix}H\\OH\\CN\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH^2OH(CHOH)^3.CHOH.CO^2H.$$

La lactone de l'acide hexonique qui prend d'abord naissance peut être réduite en hexose. Les deux pentoses mentionnées sont, par conséquent, stéréoisomères. Elles contiennent trois atomes de carbone asymétriques et sont optiquement actives.

Les pentoses possèdent une réaction commune, qui permet de les reconnaître facilement et de les distinguer des hexoses. Chauffées en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, les pentoses seules (et leurs polyoses) donnent un composé volatil, le *furfurol*, C^5H^4O (**386**), qui donne, au contact de l'aniline et de l'acide chlorhydrique, une matière colorante d'un rouge intense.

Pour caractériser la présence des pentosanes, par exemple dans la paille, on introduit celle-ci dans un ballon contenant de l'acide sulfurique étendu et muni d'un réfrigérant, puis on distille. Le distillatum donne, avec l'aniline et l'acide chlorhydrique, une coloration rouge intense, caractéristique pour la présence de furfurol.

Hexoses.

208. Ce sont des composés incolores, de saveur sucrée; elles sont difficilement cristallisables et ne se volatilisent pas sans décomposition. Elles sont facilement solubles dans l'eau, difficilement dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Toutes les aldoses étant stéréoisomères, (**205**),

ceci doit être aussi le cas de leurs produits d'oxydation, c'est-à-dire des acides monobasiques et bibasiques.

1) Le *glucose*, sucre de raisin, $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, se rencontre dans un grand nombre de plantes ; en quantité considérable, par exemple, dans le jus de raisin et dans d'autres fruits sucrés. Il se trouve aussi dans l'urine des diabétiques et en petite quantité dans l'urine normale. Le glucose peut être obtenu en partant d'un grand nombre de polyoses; le sucre de canne, par exemple, donne, par hydrolyse (appelée aussi *interversion* dans ce cas, **213**), un mélange de glucose et de fructose (*sucre interverti*); l'amidon ne donne que du glucose. Industriellement, on prépare le glucose en faisant bouillir l'amidon avec des acides étendus. On peut le faire recristalliser dans l'eau ou l'alcool. La substance qui a cristallisé de l'alcool méthylique est exempte d'eau de cristallisation et fond à 146°. Nous avons déjà dit au § **47** que le glucose fermentait facilement; dans ces conditions, il se forme principalement de l'alcool et de l'acide carbonique. Le glucose est dextrogyre. On a aussi préparé synthétiquement un glucose lévogyre et un glucose inactif. On désigne le dextrogyre par un *d* (*dexter*), le lévogyre par un *l* (*lævus*) et l'inactif par un *i*; ainsi : *d*-glucose, *l*-glucose, *i*-glucose.

Le *d*-glucose est une aldose, ainsi que le démontre son produit d'oxydation, l'*acide d-gluconique*, $CH^2OH(CHOH)^4CO^2H$; par oxydation plus énergique, on obtient l'acide *d*-saccharique bibasique,

$$CO^2H.(CHOH)^4.CO^2H.$$

L'acide saccharique donne un sel acide de potassium caractéristique, difficilement soluble, qui peut servir à caractériser la présence des *d*-glucoses. A cet effet, on oxyde le corps, dans lequel on recherche le glucose, par l'acide azotique; en présence de cette hexose, il se forme de l'acide saccharique; additionné d'une solution concentrée d'acétate de potassium, il peut être précipité sous forme du sel acide mentionné plus haut.

Le *d*-glucose donne, par réduction, un alcool hexavalent, la *d-sorbite*. Son osazone, la *d-glucosazone*, est difficilement soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles jaunes, qui fondent à 204-205°.

Les solutions de glucoses présentent un phénomène curieux, découvert par Biot et appelé à présent *mutarotation*. On a observé un phénomène analogue dans d'autres sortes de sucres. Lorsque leurs solutions sont fraîchement préparées, elles ont la propriété de dévier le plan de polarisation d'une manière toute différente que quelque temps après. Ainsi, une solution aqueuse de glucose présente, aussitôt après sa préparation, un

pouvoir rotatoire $\alpha_D = 110°$; quelques heures après, ce pouvoir rotatoire est tombé à $\alpha_D = 52.5°$ et reste ensuite constant. Ce résultat s'obtient plus rapidement lorsqu'on fait bouillir la solution, et immédiatement lorsqu'on lui ajoute un peu d'alcali.

Il faut chercher l'explication de ce phénomène dans une transformation partielle du glucose en une modification isomérique, possédant un autre pouvoir rotatoire; le pouvoir rotatoire devient constant dès que s'établit l'état d'équilibre.

Tanret a réussi à préparer différentes modifications du glucose à l'état cristallisé; il les a désignées par α, β et ε, La forme α est le glucose ordinaire; elle cristallise avec 1 mol. d'eau, et rapidement dissoute dans l'eau froide, elle possède le pouvoir rotatoire élevé, dont nous avons parlé plus haut. La forme β ne possède en solution aqueuse qu'un pouvoir rotatoire $\alpha_D = 19°$; en l'abandonnant au repos, par l'ébullition ou par addition d'un peu d'alcali, il s'élève à $\alpha_D = 52.5°$. La forme ε, enfin, est celle qui, dissoute dans l'eau, présente immédiatement le pouvoir rotatoire $\alpha_D = 52.5°$. Par suite de la formation de cette dernière au moyen des deux autres, il est probable que ε n'est pas une modification particulière, mais un mélange de α et β en état d'équilibre. Tanret a confirmé ceci par l'essai suivant : On fait cristalliser une solution très concentrée de ε à 0°. Le pouvoir rotatoire de la solution de ces cristaux, faite à basse température, diminue par addition d'une petite quantité d'ammoniaque. La substance qui a cristallisé est, par conséquent, la modification α. Or, si la forme ε est réellement un mélange de α et de β, c'est que β doit être resté dans l'eau-mère et le pouvoir rotatoire de celle-ci doit s'élever par addition d'alcali. En effet, ceci a été observé. On n'est pas encore tout à fait d'accord, quelles formules de constitution il faut attribuer à ces modifications isomériques. Il a été démontré par voie cryoscopique, qu'elles possèdent le même poids moléculaire.

Ces recherches, en même temps que quelques autres, ont fait admettre pour les monoses une formule quelque peu modifiée, voyez § **210.**

Le *d*-glucose sert à plusieurs usages industriels, grâce à sa saveur sucrée (qui est cependant moins prononcée que celle du sucre de canne). Avec une petite quantité d'eau, il donne un liquide incolore, sirupeux, qui sert comme sirop blanc dans la fabrication des liqueurs, en confiserie, etc. Le *d*-glucose s'emploie aussi comme succédané du sucre de canne.

Le *mécanisme de la formation de l'alcool éthylique et de l'acide carbonique dans la fermentation du glucose* est dû vraisemblablement à des déplacements des groupes hydroxyles et des atomes de carbone, déplacements qui peuvent s'expliquer de telle façon, qu'une fois l'eau éliminée comme d'habitude, il se fait une migration d'un atome d'hydrogène. Le groupement atomique —CHOH.CHOH— se transforme d'abord, avec perte d'eau, en —CH=COH— et celui-ci, à son tour, en —CH^2.CO—. Le résultat est

donc le même que si l'hydrogène et l'hydroxyle avaient changé de place et qu'ensuite il y avait eu élimination d'eau :

$$—CHOH.CHOH— \longrightarrow —CH^2.C(OH)^2— \longrightarrow CH^2.CO—.$$

On connaît différentes réactions analogues, telle que la formation de l'acroléine à partir de la glycérine (**155**).

En traitant le glucose par un alcali étendu, on a pu obtenir, comme produit de décomposition, le méthylglyoxal sous forme de son osazone. Sa formation peut s'expliquer d'après ce que nous venons de dire :

$CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.CHOH.C\overset{H}{O}$; par déplacement de H et OH :

$CH^3.C(OH)^2.C(OH)^2.\vdots CH^2.CHOH.CH$; par dédoublement avec fixation de $1\,H^2O$:
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad H \quad\quad OH \quad\quad\quad\quad\quad\quad O$

$$\underset{\text{méthylglyoxal}}{CH^3.CO.C\overset{O}{H}} \quad CH^2OH.CHOH.C\overset{H}{O}\,; \quad -H^2O = \underset{\text{méthylglyoxal}}{CH^3.CO.C\overset{H}{O}}.$$

De plus, dans la fermentation alcoolique, on a trouvé de l'acide lactique comme produit intermédiaire; on peut admettre qu'il est formé à partir du méthylglyoxal, de la façon suivante :

$$\underset{\text{méthylglyoxal}}{CH^3.C(OH)^2.C\overset{O}{H}} \longrightarrow \underset{\text{acide lactique}}{CH^3.CHOH.C\overset{OH}{O}},$$

par conséquent, de nouveau par un changement de place de l'hydroxyle et de l'hydrogène.

Enfin, l'acide lactique donne, par perte d'acide carbonique, de l'alcool éthylique :

$$CH^3.CHOH.CO^2H = CH^3.CH^2OH + CO^2.$$

Il n'est pas impossible qu'il y ait deux enzymes qui agissent dans ces réactions; sous l'influence de l'une s'effectuerait le changement de place, il conduirait, par conséquent, à l'acide lactique; la seconde scinderait l'acide lactique en alcool et acide carbonique.

2) *d-fructose.* Ce composé se rencontre, à côté du *d*-glucose, dans la plupart des fruits sucrés. Il fait partie du sucre interverti (**213**) et du miel (qui consiste essentiellement en sucre interverti naturel). L'*inuline*, qui est une polyose contenue dans les racines du dahlia, donne, par hydrolyse, exclusivement du *d*-fructose, de même que l'amidon donne du *d*-glucose. Le *d*-fructose est très difficilement cristallisable, il est lévogyre, fermentescible et se dissout facilement dans l'eau, mais plus difficilement que le glucose.

Le *d*-fructose est une des rares cétoses ; il possède la formule :

$$CH^2OH.(CHOH)^3.CO.CH^2OH.$$

Ceci résulte, premièrement, des produits de son oxydation par l'oxyde de mercure, en présence d'hydrate de baryte ; il donne, dans ces conditions, de l'acide glycolique, $CH^2OH.CO^2H$, et de l'acide trioxyglutarique, $CO^2H(CHOH)^3CO^2H$. L'oxydation s'attaquant à l'endroit du carbonyle, il doit y avoir formation de ces acides, si la formule de constitution indiquée ci-dessus est exacte. Une seconde preuve de l'exactitude de cette formule de constitution est fournie par la synthèse cyanhydrique. Dans le cas d'un corps répondant à la constitution indiquée, cette synthèse doit conduire à un acide heptonique de composition suivante :

$$\begin{array}{c} CH^2OH.(CHOH)^3COH.CH^2OH \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

L'oxyacide obtenu avait, en effet, cette structure; car, lorsqu'on le chauffait à haute température, en présence d'acide iodhydrique, ses groupes hydroxyles étaient remplacés par de l'hydrogène; on obtenait ainsi un acide heptylique :

$$\begin{array}{c} CH^3.(CH^2)^3.CH.CH^3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

c'est-à-dire l'*acide méthyl-n-butylacétique*, ainsi que l'a démontré sa synthèse (**231**).

L'osazone, qui dérive du *d*-fructose, est identique à celle qui dérive du *d*-glucose. Si l'on compare la formule du *d*-glucose,

$CH^2OH.(CHOH)^3\overset{\alpha}{C}HOH.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$, à celle du *d*-fructose, $CH^2OH.(CHOH)^3.CO.CH^2OH$,

on conçoit que les deux osazones ne sont identiques que si l'atome de carbone α, dans le cas du *d*-glucose, et l'atome de carbone final, dans le cas du *d*-fructose, fixe le second radical de phénylhydrazine, après formation préalable d'hydrazone; autrement dit, si dans les deux cas cette fixation a lieu à un atome de carbone directement lié au groupe carbonyle. Aussi admet-on, par analogie, que dans la formation d'osazone les deux radicaux de phénylhydrazine se fixent toujours à des atomes de carbone immédiatement voisins. La glucosazone = fructosazone possède, par conséquent, la constitution suivante :

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\qquad\qquad H \\ CH^2OH.(CHOH)^3C - C = N.NHC^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad N.NHC^6H^5 \end{array}$$

Il est curieux que la méthylphénylhydrazine, $\begin{smallmatrix}CH^3\\C^6H^5\end{smallmatrix}>N.NH^2$, ne donne des

osazones qu'avec les cétoses et non pas avec les aldoses. Celles-ci donnent, dans ce cas, des hydrazones incolores, faciles à séparer des osazones de couleurs jaune intense. La méthylphénylhydrazine constitue, par conséquent, un moyen précieux pour déceler les cétoses.

En chauffant les osazones modérément en présence d'acide chlorhydrique concentré, on arrive, par hydrolyse, à les scinder en deux molécules de phénylhydrazine et obtient ainsi des composés contenant deux groupes carbonyles, appelés *osones*. La glucosazone, par exemple, donne de la *glucosone :*

$$CH^2OH(CHOH)^3.CO.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}.$$

Ces composés sont réduits par la poudre de zinc et l'acide acétique ; l'expérience a appris que dans ces conditions le groupe final fixait toujours de l'hydrogène. La glucosone donne ainsi $CH^2OH(CHOH)^3.CO.CH^2OH$, c'est-à-dire du fructose. On possède ainsi un moyen de transformer les aldoses en cétoses :

Aldose ⟶ osazone ⟶ osone ⟶ cétose.

Inversement, on peut aussi obtenir une aldose en partant d'une cétose. A cet effet, on soumet la cétose à une réduction et obtient ainsi de l'hexite. Par oxydation, on transforme cet alcool hexavalent en acide hexonique monobasique, qui passe, avec élimination d'eau, à l'état de lactone correspondante. Enfin, par réduction, cette lactone donne naissance à l'aldose :

Cétose ⟶ hexite ⟶ acide hexonique ⟶ lactone ⟶ aldose.

3) *d-mannose*. On trouve dans les coquilles de la noix angleuse un polyose correspondant à cette aldose. Cette dernière a été obtenue par oxydation ménagée de l'alcool hexavalent, appelé *mannite*, qui se rencontre dans différentes plantes; le *d*-mannose est une masse dure, hygroscopique, facilement fermentescible. L'*hydrazone* du *d*-mannose (point de fusion 195°-200°) est caractérisé par son peu de solubilité dans l'eau; car les hydrazones des autres monoses sont facilement solubles dans l'eau. Par oxydation du *d*-mannose, il se forme l'*acide d-mannonique* monobasique, $CH^2OH.(CHOH)^4.CO^2H$, et par oxydation ultérieure, l'*acide d-mannosaccharique*, $CO^2H(CHOH)^4.CO^2H$.

Le *d*-mannose peut être transformé en *d*-glucose d'après une méthode qui permet de transformer, dans d'autres cas encore, des aldoses stéréoisomériques les unes dans les autres. A cet effet, on commence par faire passer le *d*-mannose à l'état d'acide *d*-mannonique. On chauffe ce dernier en présence de quinoléine; il se transforme ainsi partiellement en acide *d*-gluconique stéréoisomérique, qui peut être réduit, sous forme de lactone, en *d*-glucose. Inversement, l'acide *d*-gluconique, chauffé en présence de

quinoléine, se transforme partiellement en acide *d*-mannonique ; ainsi le passage du *d*-glucose en *d*-mannose devient possible.

La stéréoisomérie du *d*-mannose et du *d*-glucose, et par conséquent aussi celle de l'acide *d*-mannonique et de l'acide *d*-gluconique, repose simplement sur une disposition différente des groupes à l'atome de carbone α :

$$CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.\overset{\alpha}{C}HOH.COH.$$

Car l'osazone du *d*-mannose est identique à celui du *d*-glucose. Les osazones ayant la constitution suivante :

$$CH^2OH.CHOH.CHOH.CHOH.\overset{\alpha}{C}-\overset{H}{C}=NN.HC^6H^5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \| \qquad\qquad ,$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad N.NHC^6H^5$$

cette identité n'est possible que si le radical $CH^2OH.(CHOH)^3$ est le même dans le *d*-mannose et dans le *d*-glucose ; il reste, par conséquent, comme seule raison possible de la stéréoisomérie du *d*-glucose, la disposition différente des groupes de l'atome de carbone α.

Tant qu'on a étudié des transpositions de ce genre, on a toujours trouvé que la transformation ne se produisait qu'à un seul atome de carbone asymétrique, à celui qui est fixé au groupe aldéhydique, c'est-à-dire à l'atome de carbone α.

4) Le *d-galactose* peut s'obtenir par hydrolyse du lactose ; c'est le produit d'oxydation de l'alcool hexavalent, appelé *dulcite*, qui se rencontre dans quelques plantes. Il est cristallisé, fond à 168° ; il est fortement dextrogyre, fermentescible et présente la mutarotation.

Par oxydation, on obtient l'*acide d-galactonique*, $C^6H^{12}O^7$; le galactose est, par conséquent, une aldose ; par oxydation plus énergique, on obtient l'*acide mucique* bibasique, $COOH.(CHOH)^4.COOH$; celui-ci est inactif et non dédoublable. L'acide mucique est difficilement soluble dans l'eau et peut servir comme réactif du *d*-galactose ; à cet effet, on oxyde par l'acide azotique l'hexose que l'on veut analyser.

Une réaction générale des hexoses consiste à les traiter par l'acide chlorhydrique, avec lequel elles donnent de l'*acide lévulique* ; on obtient en même temps des masses amorphes brunes (*humus*). L'acide lévulique est caractérisé par son sel d'argent, qui est difficilement soluble dans l'eau et se dépose en cristaux caractéristiques, hexagonaux.

On parvient souvent à caractériser facilement différentes monoses dans un mélange, en employant des hydrazines substituées et la phénylhydrazine

elle-même ; car la formation des phénylhydrazones ou osazones s'effectue, pour chaque monose, de préférence avec une hydrazine déterminée.

Ainsi, lorsqu'il s'agit de déceler l'arabinose à côté du glucose, on commence par ajouter à leur solution de la méthylphénylhydrazine asymétrique et de l'acide acétique ; il se dépose ainsi de l'arabinose-méthylphénylhydrazone. A la liqueur filtrée on ajoute de l'acétate de phénylhydrazine et on chauffe ; par refroidissement, il cristallise de la phénylglucosazone.

Synthèse des monoses naturelles.

209. Au § **206**, 4 nous avons dit que, par condensation de formaldéhyde ou d'aldéhyde glycérique, on pouvait obtenir des composés $C^6H^{12}O^6$, qui naturellement sont optiquement actifs. Ces mêmes composés s'obtiennent aussi par condensation de l'aldéhyde glycolique. En traitant les liqueurs sirupeuses ainsi préparées par la phénylhydrazine, on obtient une phénylhexosazone qui est identique à l'osazone de la *d-l*-glucose, fructose ou mannose. Par perte des deux radicaux phénylhydraziniques, il se forme une osone qui, par réduction, fournit du *d-l*-fructose. Par réduction on obtient de la *d-l*-mannite que l'on peut oxyder en *d-l*-mannose, puis en acide *d-l*-mannonique. Cet acide est dédoublable en ses composants optiques ; on obtient ainsi de l'acide *d*-mannonique qui, par réduction, fournit du *d-mannose*. Celui-ci, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, peut être transformé en *d-glucose*, et les deux monoses peuvent fournir de nouveau du *d-fructose*. Ces hexoses peuvent donner des pentoses, telles que le *d-arabinose* et *l-xylose* (**207**). Ce dernier est oxydable en acide *l*-xylonique qui, chauffé avec de la pyridine, se transforme en acide *l*-lyxonique isomère. Par réduction, il fournit du *d*-lyxose. Au moyen de la synthèse cyanhydrique on peut en tirer de l'acide *d*-galactonique qui, par réduction, donne du *d*-galactose.

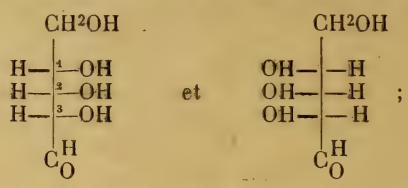
Détermination de la configuration des monoses.

210. Nous avons déjà dit plus haut que les aldopentoses et les aldohexoses possédaient toutes la même structure et qu'elles étaient stéréoisomères,

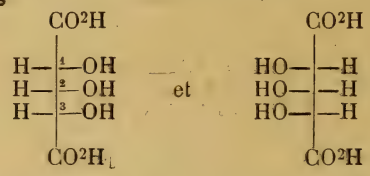
Cela nous mènerait trop loin de déduire la configuration de toutes les pentoses et hexoses connues ; cependant, il est bon de prendre connaissance de la méthode par laquelle on est arrivé à établir cette configuration dans des cas, tels que les composés présents, où il existe un nombre considérable d'atomes de carbone asymétriques.

Nous avons dit au § **189** qu'en présence de deux atomes C asymétriques dans la molécule, le nombre des stéréoisomères était plus grand dans le cas d'asymétrie inéquivalente que dans le cas d'asymétrie équivalente. On comprendra facilement à une formule de projection, que ceci s'applique aussi à l'existence d'un plus grand nombre d'atomes de carbone asymétriques dans la

molécule. Considérons, pour cela, deux aldopentoses, dont les configurations sont représentées par les formules de projection suivantes :



on reconnaît qu'elles ne sont pas superposables par rotation dans le plan du papier (**188**). Elles ne sont donc pas identiques. Or, les acides trioxyglutariques cerrespondants



sont identiques ; car ils peuvent être superposés par rotation. En effet, les atomes C asymétriques 1 et 3 sont équivalents dans ce cas, tandis qu'ils sont inéquivalents dans le cas des pentoses.

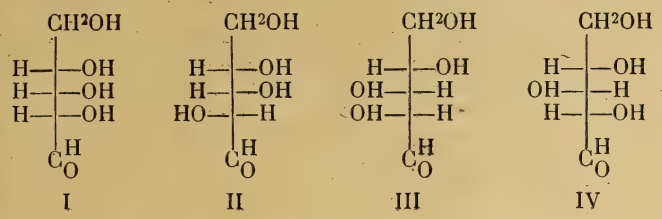
Supposons qu'on ait pu déterminer d'une façon quelconque la configuration d'un acide trioxyglutarique et que, dans le cas présent, cette configuration soit représentée par la formule de projection indiquée ci-dessus ; il en résulterait que la pentose, qui a donné naissance à l'acide par oxydation, doit avoir une des deux configurations ci-dessus, avec exclusion de toute autre possibilité. Si l'on veut connaître la formule dans l'espace de cette pentose, on n'aura, par conséquent, plus qu'à choisir entre ces deux possibilités.

Avant de pouvoir arrêter son choix sur la formule stéréochimique d'une pentose, il faut donc commencer par déterminer la configuration de l'acide trioxyglutarique correspondant. Les propriétés optiques de ces acides fournissent un moyen à cet effet. Par oxydation du xylose optiquement actif, on obtient un acide trioxyglutarique (point de fusion 152°) qui est optiquement inactif. L'inactivité doit être provoquée par compensation intramoléculaire, puisqu'on n'est pas parti d'une substance racémique, mais d'un seul composé optiquement actif ; la formule stéréochimique de cet acide trioxyglutarique doit, par conséquent, rendre compte de ce fait.

Or, lorsqu'un composé est inactif par compensation intramoléculaire, sa formule de projection doit présenter le signe caractéristique suivant : elle peut être superposée à son image, par rotation dans le plan du papier ; car, si les images n'étaient pas superposables, autrement dit, si les images n'étaient pas identiques, deux modifications énantiomorphes seraient possibles, alors que, dans le cas de compensation intramoléculaire une seule configuration est possible (1).

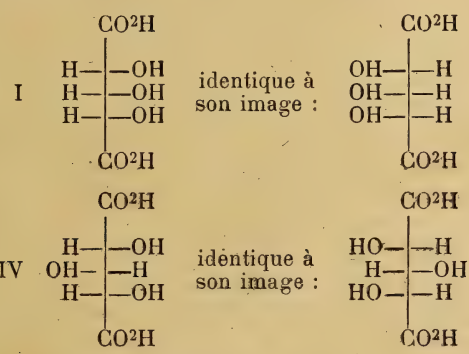
(1) Voici une méthode simple, qui permet de juger si une formule de projection est identique à son image : au § **52** nous avons défini les molécules optiquement actives comme

Appliquons ce qui précède à la détermination de la configuration de l'arabinose. Pour une pentose, on trouve huit formules dans l'espace, dont chaque fois deux sont l'image l'une de l'autre. On obtient ainsi quatre types différents :



La figure 1 et son image sont aussi représentées plus haut.

L'oxydation de l'arabinose conduit à un acide trioxyglutarique optiquement actif. Par conséquent, les acides trioxyglutariques, qui dériveraient des types I et II, ne sont pas possibles ; car ils sont identiques à leurs images et doivent, par conséquent, être des acides optiquement inactifs.

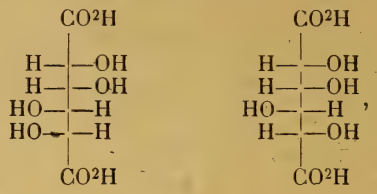


On peut alors choisir entre les types II et III, en se basant sur le fait que l'arabinose, soumis à la synthèse cyanhydrique, donne un mélange de glucose et de mannose. En oxydant ces deux derniers, on obtient de l'acide saccharique et de l'acide mannosaccharique, qui eux-mêmes sont de nouveau optiquement actifs. Par la synthèse cyanhydrique, il n'y a que le groupe $C\frac{O}{H}$ qui se soit transformé en $C\frac{H}{OH}C\frac{H}{O}$, sans que la configuration aux autres atomes

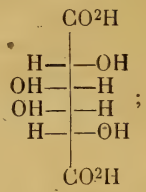
---

ne possédant aucun plan de symétrie, par suite de la présence d'un atome de carbone asymétrique. Cette asymétrie de la molécule, caractérisée par l'absence de plans de symétrie, doit exister aussi, lorsqu'il y a plusieurs atomes C asymétriques, à condition que le composé soit optiquement actif. Etant donné que, dans la figure convenablement projetée, un plan de symétrie apparaît sous forme d'une ligne de symétrie, *il suffit de se rendre compte si la figure de projection se laisse partager symétriquement par une ligne droite*. S'il en est ainsi, elle correspond à une configuration inactive par compensation intramoléculaire, c'est-à-dire identique à son image ; dans le cas contraire, on a la projection d'une molécule optiquement active.

de carbone ait subi de changement; aussi l'acide saccharique et l'acide man nosaccharique doivent-ils avoir la configuration suivante :



si l'arabinose a la formule II. Aucun des deux n'est superposable à son imag de sorte que la formule II convient à l'arabinose. Le fait que la formule II est également impossible pour ce dernier, résulte de ce que l'un des acide mentionnés aurait alors la configuration suivante :



or, cette formule de projection est identique à son image; elle représent par conséquent, un acide inactif, tandis que ces autres acides sont tous deu actifs.

Il faut donc attribuer à l'arabinose la configuration II; il reste, toutefois incertain s'il correspond à la formule II, indiquée ci-dessus, ou à son imag

Une méthode importante pour la détermination de la configuration, à cô de la construction de la molécule de monose, consiste dans sa désagrégatio Ainsi, l'érythrose fournit, par oxydation, de l'acide antitartrique, ce qu permet de reconnaître la fixation atomique aux deux atomes de C centrau dans cette tétrose. L'érythrose pouvant être obtenu par désagrégation du arabinose, on connaît donc aussi partiellement la configuration de cette pen tose. Nous avons déjà vu plus haut comment il était possible, par la cons truction au moyen de la synthèse cyanhydrique, de tirer des conclusion relatives au groupement atomique des hexoses, en partant de la structur connue des pentoses.

II. Bioses.

Les nombreuses bioses que l'on connaît sont presque toutes constituée par des hexoses ; elles répondent, par conséquent, à la formule :

$$C^{12}H^{22}O^{11} = 2\,C^6H^{12}O^6 - H^2O.$$

On en connaît qui, par hydrolyse, donnent deux monoses différentes d'autres qui n'en donnent qu'une seule.

Les bioses dédoublables en une pentose et une hexose n'ont été rencon-
ées que très rarement.

Dans la graine de la vesce (vicia angustifolia) on trouve un glucoside
214) qui, par hydrolyse, se scinde en acide cyanhydrique, benzaldéhyde et
icianose, qui est une biose constituée par du *d*-glucose et du *l*-arabinose.
ans le persil on a trouvé un glucoside, l'*apiine*, qui, sous l'action des acides,
onne une biose ; celle-ci se décompose, par hydrolyse, en glucose et *apiose*,
ui est une pentose à chaîne de carbone ramifiée puisque, par oxydation,
lle donne de l'acide isovalérianique.

L'hydrolyse peut être obtenue par ébullition avec des acides étendus ou
ncore par l'action des enzymes (**218**). Par suite de la facilité avec laquelle
'effectue l'hydrolyse, on admet que dans les polyoses (bioses, trioses, etc.)
s restes de monose ne sont pas fixés par des liaisons de carbone, mais
ar un ou plusieurs atomes d'oxygène. Jusqu'à présent, on n'est pas arrivé
faire la synthèse des bioses naturelles.

On a préparé synthétiquement une liste de la façon suivante : le glucose
st transformé par le bromure d'acétyle en un dérivé acétobromé, conte-
ant quatre groupes acétyles, tandis que le cinquième groupe hydroxyle du
lucose est remplacé par du brome. Sa formule est, par conséquent,
$^{6}H^{7}O.Br(OC^{2}H^{3}O)^{4}$. Si l'on fait agir sur cet acétobromoglucose du carbonate
'argent, l'atome de brome en est éliminé et deux molécules sont soudées
ar un atome d'oxygène. Par saponification prudente avec de l'eau de
aryte, les huit groupes acétyles peuvent être éliminés; on obtient ainsi une
iose sans propriétés réductrices. Voir au § **220** une synthèse biochimique
es bioses.

Sucre de malt (maltose).

211. Cette biose qui, à l'état cristallisé, répond à la formule

$$C^{12}H^{22}O^{11} + H^{2}O,$$

rend naissance par l'action de la diastase (**47**) sur l'amidon; c'est donc un
roduit intermédiaire important dans l'industrie de la fermentation. Le
altose cristallise en fines aiguilles blanches et dévie fortement à droite.
orsqu'on le fait bouillir en présence des acides minéraux étendus, on
btient exclusivement du *d*-glucose. Le maltose présente encore tout à
ait les réactions des monoses : il réduit une solution alcaline de cuivre,
onne une osazone :

$$C^{12}H^{22}O^{11} - 2H^{2}O - 2H + 2C^{6}H^{5}NHNH^{2} = C^{24}H^{32}O^{9}N^{4}, \text{ maltosazone}$$

et peut être oxydé en acide monobasique, l'*acide maltobionique*, $C^{12}H^{22}O^{12}$, qui fournit, par hydrolyse, de l'acide *d*-gluconique :

$$CH^2OH.(CHOH)^4CO^2H.$$

On voit, d'après ces propriétés, que, des deux groupes carbonyles contenus dans deux molécules de *d*-glucose, un seul est resté intact dans ce cas. Ceci se trouve confirmé par la formation de l'osazone à deux molécules de phénylhydrazine, au lieu de quatre, et par l'oxydation en acide monobasique, au lieu de bibasique. L'union des deux molécules de *d*-glucose doit, par conséquent, s'être effectuée de telle façon, que seul l'oxygène du carbonyle de l'une des molécules est entré en réaction (voyez § **214**). Ce genre de liaison entre deux monoses porte le nom de *liaison monocarbonylée*. Si on la désigne par le signe $<$ et un carbonyle libre par $<$, on peut représenter le maltose par le schéma suivant :

$$C^6H^{11}O^5{<}O.C^6H^{11}O^5{<}.$$

d-glucose. *d*-glucose.

Sucre de lait (lactose).

212. Cette biose se rencontre dans le lait et en est extraite.

Généralement, on l'extrait du *petit lait;* ainsi est nommé le liquide qui reste du lait, après qu'il a été écrémé et qu'on en a fabriqué du fromage. Le petit lait contient encore presque tout le sucre de lait, ainsi qu'une grande partie des matières inorganiques du lait. On en extrait le sucre de lait en évaporant à cristallisation et on purifie par une nouvelle cristallisation.

Le sucre forme, avec 1 mol. d'eau, une masse cristalline ou une poudre cristalline. Sa saveur n'est pas si sucrée que celle du sucre de canne; par suite de la dureté de ses cristaux, il est sableux et fait grincer des dents. Par hydrolyse, il se scinde en *d*-galactose et *d*-glucose. Il donne les réactions des monoses; on peut démontrer, de la même façon que dans les maltoses, que sa molécule contient encore un groupe carbonyle libre, de sorte que, dans ce cas aussi, la liaison entre le *d*-glucose et le *d*-galactose doit être une liaison monocarbonylée. Le groupe carbonyle libre est celui du *d*-glucose; car, par oxydation au moyen de l'eau de brome, le sucre de lait donne de l'acide lactobionique qui, par hydrolyse, se scinde en *d*-galactose et en acide *d*-gluconique (**208**). Par conséquent, le sucre de lait peut être représenté ainsi :

$$C^6H^{11}O^5{<}O.C^6H^{11}O^5{<}.$$

d-galactose. *d*-glucose.

Sucre de canne (saccharose).

213. Le sucre de canne se rencontre dans un grand nombre de plantes et s'extrait principalement des racines de betterave et des tiges de la canne à sucre. C'est un corps cristallisé, facilement soluble dans l'eau. Il fond à 160° et se prend, par refroidissement, en masse vitreuse, amorphe, qui redevient, toutefois, cristalline après un certain temps. Chauffé plus fort, il brunit et donne du *caramel*, c'est-à-dire un mélange de différents produits de décomposition. Par hydrolyse, on obtient du *d*-glucose et du *d*-fructose. Tandis que le sucre de canne lui-même dévie fortement à droite, le mélange de ces monoses est lévogyre, parce que le *d*-fructose dévie plus fortement à gauche que la même quantité de *d*-glucose à droite. L'hydrolyse change, par conséquent, le sens de la déviation. Par suite de ce renversement du pouvoir rotatoire, on désigne la réaction sous le nom d'*interversion*, désignation qui s'applique aussi à l'hydrolyse d'autres bioses et polyoses. Le produit de cette réaction porte le nom de *sucre interverti*.

Le *miel* constitue un sucre interverti naturel; voir au § **386** une méthode permettant de distinguer le miel naturel du produit artificiel que l'on obtient par interversion du sucre de canne.

Les réactions caractéristiques des monoses ne se retrouvent *pas* dans le sucre de canne. Il ne réduit pas une solution alcaline de cuivre, ne brunit pas sous l'action de la potasse et ne donne pas d'osazone. On peut en conclure qu'il n'y existe pas de groupes carbonyles libres, mais que les deux carbonyles sont entrés en réaction pour établir la liaison entre les deux monoses. Une pareille liaison entre deux monoses est dite *liaison dicarbonylée*; on la représente par le signe $<O>$; dans ces conditions, le sucre de canne sera :

$$C^6H^{11}O^5<O>C^6H^{11}O^5.$$

214. On est arrivé à se rendre compte de la nature de la liaison mono- et dicarbonylée, lorsqu'on a trouvé que les alcools pouvaient se combiner (sous l'influence de l'acide chlorhydrique) aux monoses avec élimination d'eau. Les composés ainsi formés portent le nom de *glucosides;* car ils ont beaucoup d'analogie avec les glucosides qu'on rencontre dans la nature. Ces derniers sont des substances qui, par ébullition avec des acides étendus, donnent naissance à un sucre, en même temps qu'à un ou plusieurs produits de nature différente. Les glucosides artificiels s'obtiennent au moyen d'une molécule d'alcool et de monose :

$$C^6H^{12}O^6 + CH^3OH = \underset{\text{méthylglucoside.}}{C^7H^{14}O^6} + H^2O.$$

E. Fischer, à qui l'on doit ces composés, leur attribue une constitution en quelque sorte analogue à celle des acétals :

$$R.HC\begin{matrix}+H\\OH\end{matrix}\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\end{matrix} \longrightarrow R.HC\begin{matrix}OCH^3\\OCH^3\end{matrix}.$$

acétal.

Etant donné que dans la formation des glucosides une seule molécule d'alcool agit sur l'aldose, celle-ci fonctionne elle-même avec un groupe hydroxyle comme une seconde molécule d'alcool :

$$\begin{matrix}CH^2OH\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ \gamma CHO\\ \cdot\\ \beta CHOH\\ \cdot\\ \alpha CHOH\\ \cdot\\ C\\ H\end{matrix}\begin{matrix}H\\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ O+H\,OCH^3\end{matrix} = \begin{matrix}CH^2OH\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ \gamma CHO\\ \cdot\\ \beta CHOH\\ \cdot\\ \alpha CHOH\\ \cdot\\ C-OCH^3\\ H\end{matrix} + H^2O.$$

Voici pourquoi cette structure est probable : 1) parce que les glucosides se scindent facilement en leurs composants, ce qui exclut des liaisons de carbone; 2) on considère l'hydroxyle de l'atome de carbone γ comme étant celui qui entre en action, parce que d'autres composés avec le groupe —CHOH.CO— ne donnent pas de glucosides et que, par conséquent, l'hydroxyle α ne réagit pas. Mais alors, le plus probable serait que ce soit l'hydroxyle γ qui entre en réaction; car on connaît des cas analogues; qu'on se souvienne, par exemple, des lactones.

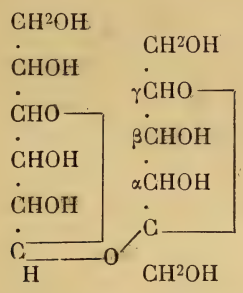
Or, l'action simultanée d'autres groupes hydroxyles n'est nullement impossible; dans certains cas, elle est même probable.

Or, on peut se représenter la liaison monocarbonylée de manière analogue que la liaison du glucoside. Ainsi, dans le cas du maltose et du lactose, qui possèdent encore un groupe carbonyle susceptible de réagir, on peut se la représenter de la façon suivante :

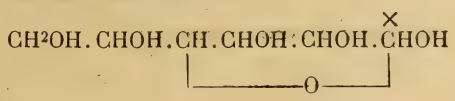
$$\begin{matrix}CH^2OH\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ \gamma CHO\\ \cdot\\ \beta CHOH\\ \cdot\\ \alpha CHOH\\ \cdot\\ C\\ H\end{matrix}\begin{matrix}H\\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ O+H\,OCH^2\end{matrix}\quad C^{O}_{H}\,(CHOH)^4 = H^2O + \begin{matrix}CH^2OH\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ CHO\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ C\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ O\end{matrix}\begin{matrix}C^{H}_{O}\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ CHOH\\ \cdot\\ CH^2\end{matrix}$$

Le groupe hydroxyle de la deuxième molécule de hexose est choisi arbitrairement.

Dans le cas du sucre de canne, dans lequel le fructose et le glucose sont unis par une liaison dicarbonylée, on arrive, d'une manière analogue, à la structure suivante :



On connaît deux isomères du méthylglucoside mentionné ci-dessus; on les désigne par α et β et ils sont en rapport étroit avec le glucose α et β, car le méthylglucoside fournit, par hydrolyse sous l'action de l'enzyme maltase, de l'α-glucose; le β-méthylglucoside, par hydrolyse avec l'émulsine, du β-glucose. Aussi a-t-on proposé pour le glucose lui-même une structure analogue avec oxygène fixé comme dans les lactones :



La stéréoisomérie du glucose α et β s'expliquerait alors par un groupement différent autour de l'atome de carbone ×. Le glucose (ainsi que les autres monoses, auxquelles s'appliquent les mêmes observations) ne contiendrait, d'après cette formule de constitution, aucun groupe aldéhydique. Ceci est en concordance avec le fait que les monoses ne colorent pas l'acide fuchsine-sulfureux, ne présentent aucune tendance à la polymérisation et ne donnent point de dérivés bisulfitiques (**119**).

Très intéressantes sont les synthèses de ces méthylglucosides sous l'action des enzymes, synthèses découvertes par Bourquelot. Lorsque l'on met de l'émulsine, c'est-à-dire l'enzyme des amandes amères, dans une solution de glucose (c'est-à-dire le mélange d'α- et β-glucose) dans l'alcool méthylique, il se forme au bout d'un mois une quantité considérable de β-méthylglucoside. Sous l'action d'une enzyme provenant de la levure il se forme, dans les mêmes conditions, de l'α-méthylglucoside. Avec un grand nombre d'autres alcools on peut obtenir synthétiquement des alcoylglucosides analogues. Mais inversement, ceux-ci sont de nouveau scindés par les mêmes enzymes en alcool et glucose; il se produit donc un état d'équilibre.

Bourquelot a essayé aussi d'obtenir de cette façon des bioses en partant des monoses; il réussit, en effet, à préparer synthétiquement la gentobiose, c'est-à-dire un sucre formé de deux molécules de glucose et que l'on peut obtenir en partant du glucoside gentianose. La grande difficulté de trouver des traces de bioses dans un mélange contenant beaucoup de monoses ne

lui a pas permis de démontrer avec certitude la synthèse enzymatique du sucre de canne, du sucre de lait et d'autres bioses, bien qu'elle soit très probable.

On connaît des combinaisons du sucre de canne avec les bases, les saccharates, par exemple $C^{12}H^{22}O^{11}CaO.2H^2O$ et $C^{12}H^{22}O^{11}.2CaO$, qui sont facilement solubles dans l'eau. Lorsqu'on soumet une pareille solution à l'ébullition, il se précipite du saccharate tricalcique, $Cl^2H^{22}O^{11}.3CaO.3H^2O$, qui est très difficilement soluble.

Préparation industrielle du sucre de canne.

215. En Europe, on se sert de la betterave comme matière brute pour la fabrication du sucre de canne; dans les pays chauds, on se sert de la canne à sucre. Le sucre se trouve dissous dans le suc cellulaire des betteraves et de la canne à sucre. Il ne peut sortir des cellules par diffusion, parce que le protoplasma, accolé contre la membrane cellulaire, forme une paroi semi-perméable (*Chimie Inorganique*, 10), qui empêche la sortie du sucre. Or, si l'on introduit les betteraves dans de l'eau à 80-90°, le protoplasma est tué, il se fige, et en même temps il se forme des fissures minces, à travers lesquelles le sucre peut diffuser. Afin de faciliter cette réaction, on coupe les betteraves en tranches fines de 2-3 mm. d'épaisseur.

Pour avoir une diffusion aussi complète que possible, avec le minimum d'eau, on fait macérer les tranches dans de l'eau contenue dans des cylindres en fer (diffuseurs), de façon à ce qu'elle soit toujours dirigée sur le récipient contenant les tranches les plus épuisées, tandis que le jus est envoyé dans le récipient précédent. Le jus le plus riche en sucre arrive ainsi finalement dans le cylindre que l'on vient de remplir de tranches fraîches (principe du courant inverse).

Par ce procédé, on obtient une solution sucrée qui contient, pour ainsi dire, autant de sucre que les betteraves elles-mêmes, c'est-à-dire 12-15 0/0.

A cette solution on ajoute de la chaux; ceci a les deux conséquences suivantes : Premièrement, les acides libres (acide oxalique, acide citrique, etc.), ainsi que les phosphates contenus dans le jus sont précipités. Il est indispensable d'éliminer les acides, qui provoqueraient l'interversion lorsqu'on évapore la liqueur. Deuxièmement, la chaux précipite aussi les matières albuminoïdes et les matières colorantes. Dans ces deux buts, il est nécessaire d'employer un excès de chaux, qui passe partiellement en solution sous forme de saccharate. On l'élimine par *carbonatation*, c'est-à-dire en faisant passer un courant d'anhydride carbonique dans la liqueur, mais seulement en quantité telle, que cette liqueur reste encore faiblement alcaline. Le précipité est séparé de la solution au moyen de filtres-presses. Pour obtenir une quantité de sucre aussi grande que possible, on évapore la liqueur filtrée, à basse température, dans des *appareils à vide*, dans lesquels la solution sucrée est concentrée sous pression réduite. Le premier produit de la concentration est un jus épais, qui, naturellement, est plus fortement alcalin que la liqueur primitive. En faisant passer un nouveau courant

d'anhydride carbonique, on précipite l'excès de chaux; le jus épais est alors presque neutre; on filtre le carbonate de chaux et concentre jusqu'à ce que les cristaux de sucre se déposent abondamment (*masse cuite*). Par refroidissement, il se déposera encore plus de sucre; à côté des cristaux, on obtient un sirop qu'on sépare du sucre cristallisé au moyen de la turbine.

Pour amener ce sirop à cristalliser, on le maintient en mouvement grâce à un système d'agitation lente. Une fois la cristallisation achevée de cette façon, on centrifuge de nouveau la masse. Le sirop, qui ne laisse plus cristalliser de sucre, porte le nom de *mélasse* et se prête bien à la fabrication de l'esprit de vin.

Le *sucre brut* ainsi obtenu n'est pas encore pur; il est jaune-brun et contient du sirop. Pour le purifier, on le « raffine », c'est-à-dire qu'on le fait refondre et évapore la matière clarifiée dans les appareils à vide.

Dosage du sucre de canne.

216. La grande importance que possède le sucre de canne au point de vue pratique, fait qu'il faut pouvoir doser rapidement et exactement sa teneur dans une solution. A cet effet, on se sert maintenant presque exclusivement du polarimètre, et ceci, parce que le sucre de canne est doué d'un pouvoir rotatoire très grand : $[\alpha]_D = +66°,5$ (à droite) — une petite quantité de sucre donne, par conséquent, une déviation encore très nette — et de plus, parce que le pouvoir rotatoire des solutions sucrées ne dépend que peu de la température et est pratiquement proportionnel à la concentration. Cette méthode suppose, naturellement, qu'il n'existe pas d'autres substances optiquement actives dans la solution. S'il y en a, il faut ou les éliminer ou tenir compte de leur pouvoir rotatoire. Lorsqu'on détermine la teneur en sucre dans les betteraves, cette élimination se fait en précipitant par l'acétate de plomb les matières albuminoïdes, qui existent dans la liqueur à doser à côté du sucre de canne et qui sont également douées du pouvoir rotatoire; puis on filtre. Lorsque la solution contient, à côté du sucre de canne, encore un autre sucre, on choisira de préférence le second procédé. Ainsi, lorsqu'on a à analyser de la mélasse qui, à côté du sucre de canne, contient encore du sucre interverti, on détermine d'abord le pouvoir rotatoire droit du sirop étendu et clarifié. Si on intervertit ensuite, le pouvoir rotatoire droit se trouvera diminué ou même converti en pouvoir rotatoire gauche, le sucre interverti déviant à gauche. De plus, lorsque l'on aura établi la différence de rotation entre une solution de sucre de canne de teneur connue et la solution de sucre interverti obtenue au moyen de cette première, un simple calcul permettra de déduire de ces deux déterminations la teneur en glucose et en sucre de canne.

Vitesse d'interversion du sucre de canne.

217. On peut appliquer à l'interversion du sucre de canne le même principe qu'à la saponification des éthers-sels (**100**); par conséquent, la quantité de sucre de canne, intervertie dans une unité de temps déterminée, est

proportionnelle à la quantité de cette substance qui est présente à ce moment. Si la quantité de sucre de canne était primitivement p et si x est la quantité intervertie au bout d'un certain temps, la vitesse s, dans l'unité de temps suivante, pourra s'exprimer par :

$$s = \frac{dx}{dt} = c\,(p - x),$$

c étant une constante.

L'interversion peut être provoquée par différents acides et la vitesse de la réaction dépendra de la nature de l'acide employé; on trouve, par conséquent, pour la *constante de vitesse* c, des valeurs différentes. Si l'on compare maintenant la valeur de ces constantes dans différents acides avec la valeur de leur dissociation électrolytique, *on constatera qu'il y a proportionnalité entre ces grandeurs :* un acide fortement ionisé intervertit rapidement, un acide peu dissocié intervertit lentement. Il en résulte que seulement la partie électrolytiquement dissociée des acides produit l'interversion; et, étant donné que tous les acides n'ont que l'atome d'hydrogène de commun, on arrive à la conclusion que l'*interversion est produite par des atomes d'hydrogène.* Inversement, en mesurant la vitesse d'interversion, on peut déterminer la concentration des ions d'hydrogène, par exemple dans la solution d'un sel acide.

Fermentation et action des enzymes.

218. La fermentation alcoolique des solutions sucrées est une des réactions chimiques les plus anciennement connues. Dans le courant du XIXe siècle, on a reconnu encore une série d'autres réactions comme étant des réactions de fermentation, par exemple la fermentation lactique et butyrique du sucre de lait, la putréfaction, etc. Par réactions de fermentation, on entend, actuellement, un certain nombre de réactions lentes, qui ont lieu à température ordinaire, réactions qui sont généralement accompagnés d'un dégagement gazeux et d'un effet calorifique positif et dans lesquelles des microorganismes (cellules de levure, bactéries, bacilles) jouent un rôle.

Les opinions relatives au rôle des microorganismes dans la fermentation étaient très divisées. L'opinion de Liebig était que la levure est une substance organique en décomposition spontanée, qui communiquerait un mouvement chimique aux matières fermentescibles; Pasteur, au contraire, en s'appuyant sur une série de recherches longues et géniales, a démontré que la fermentation ne s'effectuait que sous l'influence des levures et devait, par conséquent, être considérée comme un phénomène physiologique, c'est-à-dire comme une conséquence de la vitalité des cellules. Pas de fermentation sans levure vivante, telle était bientôt l'opinion générale.

L'hypothèse de Liebig, que la levure n'y remplissait qu'un rôle secondaire, fut complètement et définitivement abandonnée.

D'après la théorie de Pasteur, la fermentation est donc liée intimement à la présence de cellules de levure vivantes, se multipliant rapidement pendant la fermentation.

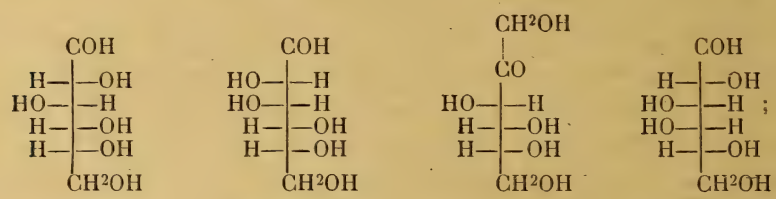
Or, E. Buchner a pu démontrer que l'action fermentative est indépendante de la vie de la cellule de levure. En broyant la levure avec du sable quartzeux et de la silice, pour détruire les parois cellulaires, et en pressant très fortement la masse, il a obtenu un *suc* absolument exempt de cellules, qui est capable de faire fermenter énergiquement une solution sucrée. Cette fermentation n'est pas provoquée par de la levure qui y serait encore contenue par hasard ou par du protoplasma vivant; car on peut commencer par tuer les cellules de levure en les trempant dans l'acétone, sans que l'action fermentative du suc extrait soit inférieure à celles des cellules vivantes.

La fermentation est, par conséquent, provoquée par une substance soluble, que ses propriétés font classer parmi les albuminoïdes (elle se coagule, entre autres, sous l'action de la chaleur); c'est une sorte d'enzyme, que Buchner a nommée *zymase*. Le seul rôle que jouent les cellules de levure est de produire de la zymase. Buchner a pu démontrer, d'une manière analogue, que d'autres réactions de fermentation, telles que les fermentations lactique et acétique, n'étaient pas davantage provoquées par les bacilles eux-mêmes, mais par une enzyme contenue dans ces derniers.

Quant à la composition chimique des enzymes, on ne sait encore rien de précis. Elles n'ont, pour la plupart, pu être obtenues jusqu'à présent à l'état de pureté. De même, on ignore encore absolument, pour quelles raisons elles ont la propriété de provoquer ces décompositions et ces dédoublements. Provisoirement, on ne possède aussi qu'une connaissance très défectueuse des circonstances dont dépend leur action. En voici un aperçu très bref : d'abord, les enzymes n'agissent qu'à la température ordinaire ou très peu élevée; au-dessous du point de congélation, leur action devient nulle, réapparaît, cependant, au retour à la température ambiante; lorsqu'on les chauffe, elles se décomposent. De plus, les enzymes perdent leur activité en présence de certaines substances, des « poisons » tels que l'acide cyanhydrique, dont il suffit souvent de traces. Troisièmement, il est très curieux qu'une enzyme déterminée n'agisse que sur un petit nombre de substances et laisse d'autres substances analogues intactes. Ainsi, parmi les différentes monoses contenant de 2 à 9 atomes C, seules les trioses, les hexoses et les nonoses peuvent entrer en fermentation alcoolique. Elles seules aussi peuvent, d'après leur formule, se scinder

intégralement en CO^2 et C^2H^6O. Les monoses seulement peuvent fermenter sous l'influence des enzymes; les bioses se scindent préalablement en monoses. La levure contient une enzyme, l'invertase, qui scinde le sucre de canne d'abord en fructose et en glucose. Les levures qui ne contiennent pas d'invertase ne peuvent faire fermenter le sucre de canne; ainsi, le schizosaccharomyces octosporus, découvert par Beyerinck, peut faire fermenter le maltose, mais non pas le sucre de canne. En effet, cette espèce de levure ne contient pas d'invertase, mais de la maltase (c'est-à-dire l'enzyme hydrolyseur du maltose).

Cette curieuse transformation des monoses sous l'influence des enzymes est en rapport intime avec leur configuration dans l'espace. Les trois hexoses suivantes, que l'on rencontre dans la nature, le *d*-glucose, le *d*-mannose et le *d*-fructose, sont fermentescibles et leurs configurations ont beaucoup de ressemblance :



d-glucose *d*-mannose *d*-fructose *d*-galactose

car seul le groupement aux deux atomes de carbone supérieurs est différent. Le *d*-galactose, qui se rencontre également dans la nature, diffère un peu plus; sa fermentation est plus lente et même nulle sous l'influence de certaines espèces de levure. Les images de ces composés, *l*-glucose, etc., ne sont pas non plus fermentescibles.

Il faut, fort probablement, chercher la raison de ce phénomène dans l'édifice asymétrique de la molécule d'enzyme. Car, même si on ne connaît pas encore ces substances à l'état de pureté, leur rapport avec les albuminoïdes est si net et leur origine à partir de ces matières si probable, qu'elles peuvent, sans aucun doute, être considérées comme des molécules optiquement actives, c'est-à-dire asymétriques. Ceci a conduit à l'hypothèse, qu'il doit exister entre les enzymes et les substances transformées par elles, une analogie dans la configuration moléculaire, s'il doit se produire une action. Fischer a établi cette comparaison bien à propos, que la molécule d'enzyme et la molécule de substance doivent entrer l'une dans l'autre comme une clef dans sa serrure.

Si l'on applique cette manière de voir aux réactions chimiques qui se passent dans les organismes supérieurs, on constate, d'une façon géné-

rale, que dans les transformations dans lesquelles des matières protéiques fonctionnent comme substances actives, comme, sans doute, dans le cas du protoplasma, la configuration de la molécule joue souvent un rôle aussi important que sa structure. Ainsi pourra-t-on s'expliquer le phénomène que, des deux asparagines optiquement actives, l'une a une saveur sucrée, tandis que l'autre est insipide; que les trois acides tartriques stéréoisomères s'oxydent différemment dans l'organisme d'un chien; que, lorsqu'on injecte du *l*- ou *d* arabinose sous la peau d'un lapin, seulement 7.1 °/₀ du premier, par contre 36 °/₀ du second sont éliminés de l'organisme, sans avoir subi de modification, et ainsi de suite.

Formation de composés optiquement actifs.
(*Synthèse asymétrique*).

219. Dans les synthèses effectuées au laboratoire avec des matières inactives, on a toujours obtenu des composés optiquement inactifs. Au contraire, on constate que les plantes forment avec des matières inactives (acide carbonique et eau) du glucose dextrogyre et encore un grand nombre d'autres composés optiquement actifs, et aussi des composés azotés actifs, tels que l'albumine, les alcaloïdes, etc., quoique l'azote entre aussi en réaction comme tel ou à l'état d'acide azotique. Deux questions s'imposent lorsqu'on étudie ce problème : 1° Comment la première substance optiquement active a-t-elle pris naissance en partant de matières inactives? — 2° Comment, sous l'influence d'un corps optiquement actif déjà existant, la formation d'autres corps actifs à partir de matières inactives est-elle possible?

On ne peut encore donner de réponse certaine à la première question. On a essayé, il est vrai, de chercher l'origine des composés optiquement actifs dans l'influence qu'aurait la lumière circulaire-polarisée à la surface terrestre; mais, quoique cette hypothèse n'ait rien d'invraisemblable, il manque jusqu'à présent une preuve expérimentale concluante.

On est plus avancé, lorsqu'il s'agit de répondre à la seconde question.

Ainsi, lorsqu'on réduit l'acide benzoylformique, $C^6H^5.CO.COOH$, on obtient l'acide phénylglycolique inactif, $C^6H^5.CHOH.COOH$. Mais lorsqu'on réduit un éther-sel, formé de cet acide cétonique et d'un alcool optiquement actif, par exemple le menthol lévogyre, on obtient un mélange de l'éther-sel dextrogyre et d'un léger excès de l'éther-sel lévogyre; par saponification (c'est-à-dire élimination de l'édifice asymétrique qu'on avait introduit), on obtient l'acide phénylglycolique actif. De manière analogue, on obtient

l'acide lactique lévogyre par réduction de l'éther bornylique de l'acide pyruvique au moyen de l'amalgame d'aluminium :

$$CH^3.CO.CO^2C^{10}H^7 \longrightarrow \underset{\text{acide } l\text{-lactique}}{CH^3.CHOH.CO^2H},$$

et l'acide tartrique gauche en excès, lorsqu'on traite, non pas l'acide fumarique lui-même, mais son éther bornylique acide par le permanganate (**193**).

De la même façon, on peut admettre que la chlorophylle optiquement active, qui est indispensable à la formation de l'amidon, se combine avec l'anhydride carbonique et l'eau ou avec leur produit de condensation, la formaldéhyde pour donner du glucose qui, sous l'influence de la chlorophylle, devient dextrogyre au lieu d'inactif.

Dans la nature, on ne trouve que rarement tous les isomères optiques possibles pour un composé. Ainsi, le glucose ne se rencontre qu'à l'état de *d*-glucose, l'acide tartrique et l'acide lactique que sous la modification dextrogyre. On ne peut répondre à la question, pourquoi la nature n'a pas créé aussi l'image stéréochimique de la flore et de la faune existante, étant donné que, d'après nos connaissances actuelles, les conditions de formation ont dû être primitivement les mêmes.

III. Polyoses.

Raffinose, $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$.

220. On ne connaît que peu de *trioses;* leur formule est

$$3C^6H^{12}O^6 - 2H^2O = C^{18}H^{32}O^{16};$$

le raffinose est une des polyoses les plus connues. Ce composé est une hexotriose; car il fixe, par hydrolyse, deux molécules d'eau et se transforme en un même nombre de molécules de *d*-fructose, *d*-glucose et galactose. En opérant avec précaution, on arrive à scinder le raffinose quantitativement d'abord en *d*-fructose et en une biose (appelée *mélébiose*), qui elle-même est dédoublable, comme le sucre de lait, en *d*-glucose et galactose et contient aussi un groupe carbonyle libre; néanmoins, elle n'est pas identique au sucre de lait. Sous l'action de l'émulsine, le raffinose se scinde en *d*-galactose et en sucre de canne. Le raffinose ne donne pas les réactions des sucres : ainsi, il est indifférent vis-à-vis des solutions alcalines de cuivre. Il faudra, par conséquent, se représenter sa structure de la façon suivante :

$$C^6H^{11}O^5 < O.C^6H^{10}O^4 < O > C^6H^{11}O^5,$$

puisqu'il ne contient pas de groupe carbonyle libre.

Le raffinose cristallise en beaux prismes minces à 5 mol. d'eau de cris-

tallisation. Le sucre de canne, additionné d'une certaine quantité de ce corps, cristallise en cristaux caractéristiques, pointus (sucre à pointes).

Tanret a découvert, dans la manne, une *tétrose*, appelée *mannéotétrose*, qui se scinde, par hydrolyse, en 2 molécules de galactose, 1 mol. de glucose et 1 mol. de fructose :

$$\underset{\text{mannéotétrose}}{C^{24}H^{42}O^{21}} + 3H^2O = \underset{\text{galactose}}{2C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{fructose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

Polyoses supérieures.

221. Elles sont, pour la plupart, amorphes et non sucrées; beaucoup sont insolubles dans l'eau. L'hydrolyse les scinde en monoses, c'est-à-dire en pentoses ou hexoses, de sorte qu'ici aussi on peut admettre que la liaison entre les monoses s'établit par l'oxygène. Le poids moléculaire des polyoses est inconnu; mais il est sûrement très élevé. Leur formule peut être exprimée ainsi :

$$n.C^6H^{12}O^6 - (n-1)H^2O.$$

Lorsque n est très grand, cette formule se rapproche de

$$nC^6H^{12}O^6 - nH^2O = n(C^6H^{10}O^5).$$

Ceci est la composition trouvée par analyse élémentaire.

Presque toutes les polyoses donnent, par hydrolyse, des monoses à même nombre d'atomes de carbone.

Amidon.

222. L'amidon est un des premiers produits d'assimilation de la plante vivante. On le trouve dans les divers tissus et organes de la plante, sous forme de grains microscopiques dans les cellules des plantes. La grandeur et la forme de ces petits grains est variable; ils sont sphériques, ovales, etc., ainsi que le représentent les figures 65 et 66.

L'amidon est insoluble dans l'eau froide; dans l'eau chaude, il se gonfle fortement (empois), sans passer, à proprement parler, en solution D'après les recherches de Maquenne, l'empois est formé par deux constituants : l'*amylopectine*, qui se gonfle dans l'eau en donnant une masse gélatineuse et rend une solution étendue d'amidon opalescente; puis l'*amylose*. Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps un empois d'amidon étendu, il se précipite de l'amylose en grains, qui, sous

cette forme, sont difficilement attaquables par l'extrait de malt. En ajoutant de ce dernier, l'amylopectine est seule hydrolysée et l'amylose

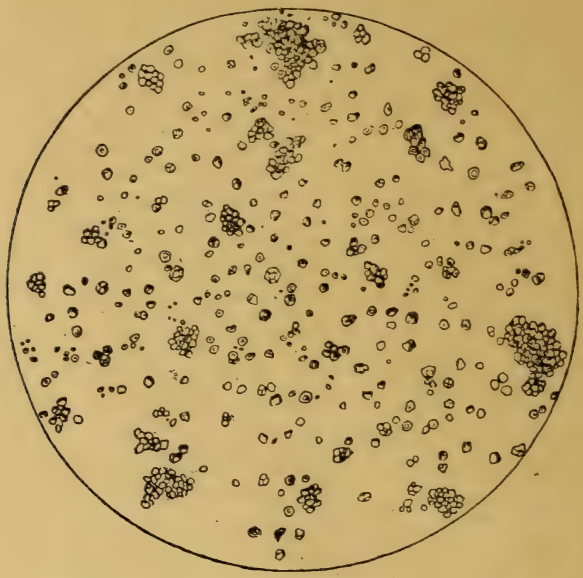


Fig. 65. Amidon de riz (Agrandissement 1 : 320).

Fig. 66. Farine de pomme de terre (Agrandissement 1 : 250).

peut être rassemblée sur un filtre. L'amylose se dissout dans l'eau chaude sans donner d'opalescence et se précipite de nouveau, par refroidissement, sous forme de petits grains. Elle constitue environ les 4/5 de l'amidon; par hydrolyse, elle ne donne presque pas de dextrines; celles-ci se forment essentiellement au dépens de l'amylopectine. Avec une solution étendue d'iode, l'amylose (et, par conséquent, aussi l'amidon) donne une coloration bleue intense; l'amylopectine n'est pas colorée par l'iode.

Par *dextrines*, on entend des substances gommeuses, des polyoses dont le poids moléculaire est inférieur à celui de l'amidon. On les a obtenues aussi à l'état cristallisé. Elles prennent encore naissance en chauffant l'amidon seul ou en présence d'une petite quantité d'acide azotique à 110°.

Les dextrines en solution aqueuse sont précipitées par l'alcool à l'état de flocons amorphes ; elle colorent une solution d'iode en rouge et non en bleu. Lorsque l'on verse de l'acide chlorhydrique froid sur de l'amidon, il se gonfle bien en donnant une masse gélatineuse. Au bout de quelques heures, cette dernière devient liquide ; l'amidon est transformé en dextrine; car la solution d'iode ne donne plus de coloration bleue, mais une coloration rouge. Au bout de quelques jours, les réactions de la dextrine sont devenues négatives; la solution ne contient alors que du glucose.

L'amidon ne donne pas les réactions des monoses ; il ne réduit pas les solutions alcalines de cuivre, ne se résinifie pas en présence des alcalis et ne se combine pas à la phénylhydrazine. Sa molécule ne possède donc pas de groupe carbonyle libre et correspond, par conséquent, au schéma suivant :

$$C^6H^{10}O^5{<}O\,.\,.\,.\,.C^6H^{10}O^4{<}O{>}C^6H^{10}O^4\,.\,.\,.\,.O{>}C^6H^{10}O^5.$$

On peut, toutefois, se demander s'il n'y a pas plus d'une liaison dicarbonylée dans la molécule d'amidon et si, par conséquent, sa formule n'est pas représentée, par exemple, par le schéma suivant :

$$C^6H^{10}O^5{<}O\,.\,.\,.\,.C^6H^{10}O^4{<}O{>}C^6H^{10}O^4.O{>}C^6H^{10}O^5.$$
$$O{>}C^6H^{10}O^4{<}O{>}C^6H^{10}O^4.O{>}C^6H^{10}O^5.O{>}C^6H^{10}O^5\,.\,.\,.\,.{>}C^6H^{10}O^5.$$

La réponse doit être négative; car, en hydrolysant un pareil composé, on devrait trouver aussi, à côté du *d*-glucose, un composé $>C^6H^{12}O^6<$ contenant deux groupes carbonyles; or, on n'a pas observé de composé de ce genre, en hydrolysant l'amidon.

La dextrine réagit sur la phénylhydrazine et donne aussi les autres réactions des monoses : réduction d'une solution alcaline de cuivre et coloration jaune par les alcalis. Aussi faut-il admettre l'existence d'un carbonyle libre dans ce composé.

223. Le glycogène ou *amidon de foie* se trouve dans l'organisme animal; c'est ce qui le distingue des autres sortes d'amidon, qui sont des produits végétaux. Généralement, on l'extrait du foie; les huîtres aussi contiennent beaucoup de glycogène. C'est une poudre incolore, amorphe, qui se gonfle dans l'eau à l'ébullition et donne une liqueur opalescente; l'hydrolyse ne donne que du *d*-glucose.

Il semble exister différentes espèces de glycogène, suivant l'animal dont il est extrait. Son poids moléculaire est probablement plus grand que celui de l'amidon.

Extraction de l'amidon.

224. En principe, celle-ci est très simple. Comme matières brutes, on se sert généralement des pommes de terre, du maïs et du froment. Pour extraire l'amidon des pommes de terre, on écrase celles-ci finement et détruit ainsi les parois cellulaires qui enveloppent les grains d'amidon, puis on les pétrit sur des cribles, sur lesquels on fait arriver de l'eau. L'amidon se trouve ainsi lavé et traverse les mailles du crible, tandis que les membranes cellulaires, etc., restent dessus. Une fois l'amidon déposé, on le sèche lentement.

L'amidon s'emploie dans l'industrie à divers usages, par exemple comme colle pour les travaux de reliure et pour amidonner le linge. En voici le principe : le linge est trempé dans l'empois et celui-ci est transformé en dextrine par la chaleur du fer à repasser; c'est cette dextrine qui donne au tissu l'enduit raide et brillant. L'amidon est un constituant très important de nos aliments et joue comme tel un grand rôle; on trouvera plus de détails sur ce point dans les traités de physiologie.

Cellulose $(C^6H^{10}O^5)^x$.

225. La cellulose est une polyose à poids moléculaire très élevé. Les parois des cellules végétales consistent essentiellement en cellulose; elles contiennent aussi de la *lignine* qui vraisemblablement n'est pas une polyose.

Cette lignine, dont la formule n'est pas connue, contient des groupes méthoxyle (OCH^3), acétyle et formyle. La présence de la lignine dans le bois est cause de la formation d'alcool méthylique pendant la distillation sèche; la cellulose pure ne donne pas d'alcool méthylique dans ces conditions.

Voir les réactions de la lignine au § **226**.

Cette substance est très stable vis-à-vis des acides étendus et des alcalis; cette propriété est mise à profit dans la préparation industrielle de la cellulose, pour éliminer la substance incrustante (lignine). Les fibres textiles du *lin*, du *chanvre*, du *coton*, ainsi que le *papier* obtenu au moyen de ces substances, sont de la cellulose presque pure; le papier à

filtrer de bonne qualité est constitué par de la cellulose à peu près chimiquement pure. Elle peut être entièrement hydrolysée, en la traitant d'abord par l'acide sulfurique concentré et en faisant bouillir ensuite en présence d'acide sulfurique étendu. La cellulose du coton (*ouate*), du papier, etc., donne, dans ces conditions, exclusivement du *d*-glucose, celle des grains de café, du coco, etc., donne du *d*-mannose. La cellulose, traitée pendant un certain temps par l'acide sulfurique concentré, se transforme en une modification colloïdale, l'*amyloïde*, que l'iode colore en bleu. Cette propriété sert à caractériser la cellulose. La cellulose est soluble dans une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre (liqueur de Schweitzer) et est précipitée de cette solution par les acides et les sels; une fois séchée, c'est une poudre blanche, amorphe.

En traitant la cellulose du papier à filtrer, du coton, etc., par l'anhydride acétique et l'acide sulfurique concentré, on obtient le dérivé octo-acétylé d'une biose, dont on peut extraire cette dernière par saponification au moyen de la potasse alcoolique. On lui a donné le nom de *cellose;* par interversion, elle donne du glucose. La cellose est la polyose la plus simple qui dérive de la cellulose, de même que le maltose est la polyose la plus simple qui dérive de l'amidon. Il en résulte ce fait important au point de vue chimique et aussi au point de vue de la physiologie végétale, que la cellulose et l'amidon sont des substances absolument différentes et que la première ne peut être considérée comme un amidon polymérisé supérieur.

Applications industrielles de la cellulose; coton-poudre; soie artificielle.

226. Dans l'industrie, on emploie la cellulose sous les formes les plus diverses. La toile est obtenue au moyen des fibres libériennes du lin. Grâce à la stabilité de la cellulose vis-à-vis des réactifs chimiques, l'écorce peut être séparée de différentes façons de la fibre. En pratique, on a recours au rouissage. La fibre ainsi détachée est de couleur grise; on la blanchit, soit par le blanchiment sur gazon soit au moyen du chlorure de chaux.

Autrefois, le *papier* était fabriqué principalement avec des chiffons, maintenant on se sert comme matières brutes essentiellement de la cellulose du bois et de la paille. Dans la fabrication de ce papier, les fibres du bois ou de la paille sont débarrassées autant que possible des substances qui s'y trouvent mélangées (résine et substance incrustante). Dans le cas du bois (surtout du bois de pin), on y arrive en faisant bouillir avec une solution de sulfite de chaux; dans le cas de la paille, en faisant bouillir sous pression augmentée, avec de la lessive de soude étendue. Dans ces conditions, la majeure partie de la résine et de la substance incrustante passe en solution, alors que la cellulose n'est pas attaquée ou seulement très peu. La matière

est ensuite soumise au blanchiment. De cette façon, on n'arrive, toutefois, pas à éliminer la lignine complètement. Ce papier présente la réaction de la lignine : les solutions de sels d'aniline donnent une coloration jaune; en traitant par une solution de phloroglucine dans l'acide chlorhydrique concentré, on obtient une coloration rouge.

Le *papier parchemin* s'obtient en trempant du papier non collé (papier à filtrer) pendant quelques secondes dans l'acide sulfurique concentré, étendu de moitié de son volume d'eau, et en lavant immédiatement après à l'eau. La surface s'est transformée en amyloïde.

227. Lorsqu'on traite le coton par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, on obtient, selon la concentration des acides employés et la durée de leur action, des mono- jusqu'aux trinitrates, rapportés à la formule empirique de la cellulose : $C^6H^{10}O^5$.

On ne peut préparer de nitrate supérieur au trinitrate. La cellulose s'est convertie en même temps en oxycellulose; car, en traitant le trinitrate par le chlorure de fer, on ne régénère pas la cellulose, mais on obtient de l'oxycellulose, tandis que l'azotate de mannite, par exemple, est retransformé, dans ces conditions, en mannite. L'oxycellulose a la formule suivante : $(C^{24}H^{40}O^{21})^x = [(C^6H^{10}O^5)^3 + C^6H^{10}O^6]^x$, et celle de son trinitrate est $[C^6H^7(NO^2)^3O^5]^3 + C^6H^7(NO^2)^3O^6$.

Un mélange de mono- et de dinitrate, dissous dans un mélange d'alcool et d'éther donne du *collodion*, qui laisse, après évaporation du solvant, une petite peau transparente; on l'emploie en médecine pour arrêter le sang des petites plaies et aussi comme colle. Avant l'introduction des plaques au gélatino-bromure, on utilisait le collodion en photographie pour la préparation des plaques sensibles. Le celluloïde se prépare au moyen du collodion, qui se distingue du coton-poudre par sa solubilité dans le mélange d'alcool et d'éther.

Le trinitrate de la cellulose constitue le *coton-poudre*, qui a l'aspect du coton, mais est plus rude au toucher que celui-ci ; il est très usité dans la technique des explosifs, grâce à sa grande force explosive. Lorsqu'on enflamme le coton-poudre, il brûle à l'air avec la rapidité de l'éclair, sans faire explosion; mais il détone violemment sous l'effet du fulminate de mercure ou du choc. Dans ces conditions, il ne se forme que des produits gazeux, de l'azote, de l'hydrogène, de la vapeur d'eau, de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique. Par suite de ses effets extrêmement brisants, il ne peut être utilisé, sous cette forme, pour produire la détente dans les armes à tir.

En humectant le coton-poudre avec de l'acétone ou de l'éther acétique, il se transforme en une masse translucide, amorphe, qui se décompose, sous l'effet du fulminate, plus lentement que le coton-poudre primitif et peut ainsi être utilisée pour les armes à tir. Sous cette forme, le coton-poudre constitue la *poudre sans fumée* ou *sans fumée volumineuse*.

Lorsque l'on dissout la cellulose et la comprime à travers des ouvertures très fines dans un bain dans lequel elle se trouve reprécipitée, elle forme de superbes filaments brillants, ayant l'aspect de la soie. C'est ce qu'on appelle

la *soie artificielle*. Si l'on comprime la solution de cellulose à travers une fente étroite, on obtient les *films photographiques*.

Les solutions de cellulose se préparent industriellement de trois façons différentes : 1° au moyen du réactif de *Schweitzer ;* 2° par nitration préalable en mono- ou dinitrate et dissolution de ces nitrates dans l'alcool et l'éther. Les fils doivent ensuite être dénitrifiés, ce qui se fait au moyen de différents réducteurs (procédé de CHARDONNET) ; 3° par transformation de la cellulose en xanthate ; on obtient ainsi une masse très sirupeuse, la *viscose*, d'où l'on peut précipiter la cellulose au moyen d'une solution de sulfate d'ammonium ou par de l'acide sulfurique étendu.

Dans le premier procédé on obtient la coagulation des fils en comprimant la solution dans de l'acide étendu, dans le second procédé on emploie simplement une grande quantité d'eau.

Dérivés aminés des aldéhydes et des cétones.

228. On ne connaît que peu de représentants de cette classe de composés. L'*aminoacétaldéhyde*, $CH^2NH^2.C\frac{H}{O}$, peut être obtenue au moyen de l'aminoacétal, $CH^2NH^2.CH(OC^2H^5)^2$, qui, de son côté, s'obtient à partir du monochloracétal, $CH^2Cl.CH(OC^2H^5)^2$. Elle est très instable. La *muscarine* est peut-être la base triméthylammonium correspondante :

$$\begin{array}{l} CH^2.N(CH^3)^3OH \\ C\frac{H}{O} + H^2O. \end{array}$$

Ce composé se rencontre dans quelques plantes (par exemple *agaricus muscarius*) ; il est cristallisé et possède des propriétés très vénéneuses.

La carapace des crustacés contient, à côté des substances inorganiques, principalement de la *chitine*, qui s'extrait avantageusement de la carapace des crevettes. Lorsqu'on fait bouillir la chitine en présence d'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme presque entièrement en chlorhydrate de *glucosamine*, $C^6H^{13}O^5N.HCl$, qui cristallise très bien. Ce composé contient un groupe NH^2 ; car, lorsqu'on le traite par l'acide azoteux, il se dégage de l'azote, comme dans le cas des amines primaires, et il se forme un composé $C^6H^{12}O^6$ (*chitose*), qui possède les propriétés d'une aldose ; ainsi, il peut être oxydé par l'eau de brome en un acide monobasique (acide chitonique), puis celui-ci, par l'acide azotique, en un acide bibasique (acide isosaccharique). Le rapport de la glucosamine avec le glucose résulte du fait, qu'elle se transforme, au moyen de la phénylhydrazine, en glucosazone.

Lorsqu'on traite le chlorhydrate de glucosamine par le brome, on obtient l'*acide d-glucosamique*, $CH^2OH.(CHOH)^3.CHNH^2.CO^2H$, que E. Fischer a préparé synthétiquement de la façon suivante : En traitant le *d*-arabinose par l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique, il s'est formé $CH^2OH.(CHOH)^3.CHNH^2.CN$ (**238**,3), qu'il a pu transformer, au moyen de l'acide chlorhydrique concentré, en $CH^2OH.(CHOH)^3.CHNH^2.CO^2H$. Ce composé est identique à l'acide glucosamique. Celui-ci a pu être réduit d'après le § **206**,5, et on a obtenu la glucosamine elle-même, qui s'est trouvée être absolument identique au produit naturel.

Acides aldéhydiques et cétoniques.

Acide glyoxylique, $CO^2H.CHO + H^2O$.

229. C'est le premier terme de la série des acides aldéhydiques. Il se trouve dans les fruits verts et peut être préparé synthétiquement, en chauffant l'acide dibromacétique, $CHBr^2.CO^2H$, en présence d'eau. On l'obtient aussi par oxydation de l'alcool au moyen de l'acide azotique, comme il a été indiqué à propos du glyoxal (**198**), ou par réduction de l'acide oxalique par voie électrique.

On ne peut éliminer la molécule d'eau que contient l'acide glyoxylique d'après la formule ci-dessus, sans que cet acide subisse de décomposition ; on peut en dire autant de ses sels. Aussi admet-on, comme dans le cas du chloral, une combinaison chimique de l'eau : $CH(OH)^2.CO^2H$. Dans les deux composés, le groupement aldéhydique $-C\overset{H}{O}$ se trouve sous l'influence d'un groupement atomique fortement négatif $-CCl^3$ et $-CO^2H$. L'acide glyoxylique présente d'ailleurs toutes les propriétés des aldéhydes ; il réduit une solution ammoniacale d'argent, fixe du sulfite acide de soude, forme une oxime, etc. Bouilli avec de la potasse, il donne de l'acide glycolique et de l'acide oxalique, dont la formation s'explique en admettant que l'addition d'une molécule d'eau à deux molécules d'acide glyoxylique s'effectue de telle façon, que l'une de ces molécules d'acide fixe les deux atomes d'hydrogène, l'autre l'atome d'oxygène :

$$CO^2H.CHO + H^2O + OHC.CO^2H = CO^2H.CH^2OH + HO^2C.CO^2H.$$

Acide pyruvique, $CH^3.CO.CO^2H$.

230. Cet acide est le premier terme de la série des acides cétoniques ; il prend naissance dans la distillation des acides tartrique et racémique

$CO^2H.CHOH.CHOH.CO^2H$. Dans ces conditions, il se forme, vraisemblablement, d'abord de l'acide glycérique par élimination de CO^2 ; cet acide se transforme ensuite, par perte d'une molécule d'eau, en acide pyruvique :

$$CO^2H.CHOH.CH^2OH - H^2O = CO^2OH.C(OH) : CH^2$$

acide glycérique — qui se transforme en $CO^2H.CO.CH^2$ acide pyruvique

Cette manière de voir se trouve confirmée par le fait que l'acide glycérique donne aussi de l'acide pyruvique, lorsqu'on le chauffe en présence de SO^4KH. Synthétiquement, on obtient l'acide pyruvique par l'action du chlorure d'acétyle sur le cyanure de potassium et saponification du nitrile formé :

$$CH^3.COCl \longrightarrow CH^3.CO.CN \longrightarrow CH^3.CO.CO^2H.$$

Ce mode de formation est général pour les acides α-cétoniques.

Chauffé à 150°, en présence d'acide sulfurique étendu, l'acide pyruvique est scindé en anhydride carbonique et acétaldéhyde :

$$CH^3CO.\overline{|CO^2|}H = CH^3.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + CO^2.$$

L'acide pyruvique est liquide ; poids spécifique 1,27 à 20°, point de fusion + 9°, point d'ébullition 165° ; il est soluble dans l'eau en toutes proportions ; son odeur ressemble à celle de l'acide acétique. L'acide pyruvique est de beaucoup plus fort que l'acide propionique ; pour ce dernier la valeur de $C = 0.00134$; pour l'acide pyruvique, par contre, $C = 0.56$; ceci doit être attribué à ce que le groupe carbonyle est immédiatement voisin du carboxyle.

Il possède toutes les propriétés d'une cétone, donne une oxime, une hydrazone, fixe l'acide cyanhydrique, etc.

Sa phénylhydrazone est très caractéristique ; elle est très peu soluble et cristallise en belles aiguilles longues.

En faisant bouillir l'acide pyruvique avec de l'eau de baryte, il se transforme facilement en *acide uvitique* (acide méthylisophtalique sym.), procédé de condensation analogue à la formation du mésitylène à partir de l'acétone (**275**).

Lorsqu'on électrolyse une solution très concentrée de pyruvate de potasse, on obtient de l'acide acétique et du diacétyle. Le premier prend naissance par l'action de l'ion acide sur l'ion hydroxyle :

$$CH^3.CO.COO' + OH' = CH^3.COOH + CO^2;$$

le second par l'union de deux anions acides, avec perte de CO^2 :

$$\begin{matrix} CH^3.CO.COO' \\ CH^3.CO.COO' \end{matrix} = CH^3.CO.CO.CH^3 + 2\,CO^2.$$

Le mécanisme de l'électrolyse est analogue dans le cas des sels de K des autres acides cétoniques.

Acide acétylacétique, $CH^3.CO.CH^2.CO^2H$.

231. C'est l'acide β-cétonique le plus simple que l'on puisse rencontrer ; on le trouve dans l'urine des diabétiques ; la sécrétion de cet acide dans l'urine a reçu en médecine le nom de diacéturie. L'éther éthylique de cet acide, l'*éther acétylacétique*, se prépare d'après la méthode de condensation indiquée au § **199**, par l'action du sodium sur l'éther acétique, qui, dans ce cas, doit contenir de l'alcool :

$$CH^3.C\begin{cases} O \\ OC^2H^5 \end{cases} \longrightarrow CH^3.C\begin{cases} ONa \quad H \\ \boxed{\begin{matrix} OC^2H^5 + H \\ OC^2H^5 \quad H \end{matrix}} C.CO^2C^2H^5. \end{cases}$$

$$\longrightarrow CH^3.C\begin{cases} ONa \\ CH.CO^2C^2H^5 \end{cases} \quad \text{ou} \quad CH^3.CO.CHNa.CO^2C^2H^5.$$

En traitant ces dérivés sodés par les acides étendus, on obtient de l'éther acétylacétique, $CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$.

L'exactitude de l'explication donnée ici pour cette méthode de condensation se trouve démontrée, dans ce cas, par le fait que l'éther acétique, soigneusement débarrassé d'alcool, n'est pas transformé en éther acétylacétique par le sodium.

L'éther acétylacétique est un liquide incolore, à odeur faible ; il bout à 181° ; son poids spécifique est de 1.030 à 15°. Il est peu soluble dans l'eau. Il peut se scinder de deux manières. Selon la nature des produits formés, on parle de *dédoublement cétonique* ou *dédoublement acidique*.

Le premier se produit, lorsqu'on chauffe l'éther acétylacétique en présence d'acides étendus ; dans ces conditions, il se forme de l'acétone, de l'acide carbonique et de l'alcool :

$$\begin{matrix} CH^3.CO.CH^2. \\ \quad\quad + H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} CO^2 \\ \\ \end{matrix}\Big|\begin{matrix} C^2H^5 \\ OH \end{matrix} = CH^3.CO.CH^3 + CO^2 + C^2H^5.OH.$$

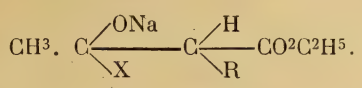
Le dédoublement acidique s'obtient, lorsqu'on chauffe en présence de lessives alcalines fortes :

$$\begin{matrix} CH^3.CO. \\ \quad + OH \end{matrix}\Big|\begin{matrix} CH^2.CO^2 \\ H + H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} C^2H^5 \\ OH \end{matrix} = CH^3.COOH + CH^3.COOH + C^2H^5.OH.$$

On connaît de l'acide acétylacétique toute une série de dérivés dans lesquels un ou deux atomes d'hydrogène du groupe CH^2 sont remplacés par les groupes les plus variés. Tous ces dérivés peuvent subir le dédoublement cétonique et acidique. Ceci conduit d'une part à un grand nombre de méthylcétones $RHC.CO.CH^3$ ou $R'R''C.CO.CH^3$, d'autre part à une quantité d'acides acétiques substitués $RH^2C.CO^2H$ et $R'R''HC.CO^2H$.

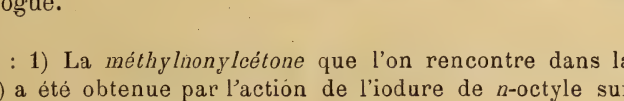
La formation de ces dérivés en partant de l'acide acétylacétique peut s'expliquer de la façon suivante :

Par l'action de l'éthylate de Na sur l'éther acétylacétique, il se forme le dérivé sodé $CH^3.C(ONa) : CH.CO^2C^2H^5$ (**234**). Celui-ci fixe un dérivé halogéné organique RX (X = halogène) en donnant :



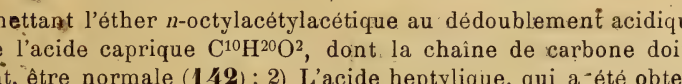
Na X se trouve scindé et on obtient le composé $CH^3.CO.CHR.CO^2C^2H^5$, dans lequel l'atome d'hydrogène de CHR peut de nouveau être substitué de façon analogue.

Exemple : 1) La *méthylnonylcétone* que l'on rencontre dans la rue (*ruta graveolens*) a été obtenue par l'action de l'iodure de *n*-octyle sur le dérivé sodé de l'acide acétylacétique :



par dédoublement cétonique $\longrightarrow$ $CH^3.CO.CH^2.C^8H^{17}$.

En soumettant l'éther *n*-octylacétylacétique au dédoublement acidique, on obtient de l'acide caprique $C^{10}H^{20}O^2$, dont la chaîne de carbone doit, par conséquent, être normale (**142**) ; 2) L'acide heptylique, qui a été obtenu en partant du *d*-fructose, au moyen de la synthèse cyanhydrique, etc. (**208**,2), a été préparé synthétiquement par introduction de *n*-butyle et de méthyle dans l'éther acétylacétique ; c'est, par conséquent, un acide méthyl-*n*-butylacétique :



éther méthylbutylacétylacétique

le dédoublement acidique a donné : $CH^3.CH(C^4H^9).CO^2H$.

3° Les acides γ-cétoniques ont été obtenus par condensation des acides gras α-halogénés et de l'éther acétylacétique suivie de dédoublement cétonique :

$$\begin{array}{l} CH^3.C(ONa):CH.CO^2C^2H^5 \\ \quad + X\text{——}CHR.CO^2C^2H^5 \end{array} \longrightarrow CH^3.CO.CH\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CHR.CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

le dédoublement cétonique donne : $\underset{\gamma}{CH^3.CO}.\underset{\beta}{CH^2}.\underset{\alpha}{CHR}.CO^2H$.

4° Lorsqu'on fait agir de l'iode sur le dérivé sodé de l'éther acétylacétique, il y a combinaison de deux molécules :

$$\begin{array}{l} CH^3.C(ONa):CH.CO^2C^2H^5 \\ \quad + I^2 + \\ CH^2.C(ONa):CH.CO^2C^2H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3.C\begin{cases} ONa \\ I \end{cases}\text{——}CH.CO^2C^2H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ CH^3.C\begin{cases} ONa \\ I \end{cases}\text{——}CH.CO^2C^2H^5 \end{array},$$

qui, par perte de 2NaI, se transforme en :

$$\begin{array}{ccc} CH^3.CO.CH & \text{————} & CH.CO.CH^3 \\ | & & | \\ CO^2C^2H^5 & & CO^2C^2H^5 \end{array}$$

On obtient de l'éther diacétylsuccinique ; bouilli avec une solution de potasse à 20 °/₀, il fixe $2H^2O$, se scinde facilement en anhydride carbonique et alcool et passe à l'état d'*acétonylacétone* (**199**) :

$$\begin{array}{l} CH^3.CO.CH \text{ — } CH.CO.CH^3 \\ \qquad\quad | H \qquad\quad | H \\ \boxed{C^2H^2 \boxed{O^2C}\ OH} \quad \boxed{CO^2 \boxed{C^2H^5}\ OH} \end{array} \text{ —— } \underset{\text{acétonylacétone}}{CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO.CH^3}$$

On déduit de cette synthèse sa structure de dicétone 1.4.

Acide lévulique, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO^2H$.

232. Cet acide est l'*acide γ-cétonique* le plus simple ; il peut être obtenu synthétiquement, d'après le procédé que nous venons de décrire, au moyen de l'éther acétylacétique et de l'éther monochloracétique. Dans les formules ci-dessus, R devient alors = H. Nous avons déjà vu au § **208**,4 que cet acide prend naissance lorsqu'on fait bouillir les hexoses en présence d'acide chlorhydrique concentré. Ceci est, en effet, son mode de préparation. Comme produit intermédiaire il se forme l'oxyméthyl-furfurol ; voyez § **387**.

L'acide lévulique est cristallisé ; il fond à $+37°,2$ et bout à 250° avec faible décomposition. Il donne une oxime et une hydrazone et fixe de l'acide cyanhydrique ; il présente toutes les réactions des cétones. Avec le brome on obtient un acide dibromolévulique, dont le point de fusion est de 115° et qui peut être employé pour l'identification de l'acide.

Acide mésoxalique, $C^3H^2O^5 + H^2O$.

233. Cet acide est un exemple d'*acide cétonique bibasique*. Sa structure se déduit de sa formation à partir de l'éther malonique dibromé, $Br^2C(CO^2C^2H^5)^2$, qu'on fait bouillir en présence d'eau de baryte :

$$(C^2H^5O^2C)^2C\boxed{Br^2 + Ba}(OH)^2 = (C^2H^5O^2C)^2C(OH)^2 + BaBr^2.$$

L'acide mésoxalique est un produit de décomposition important de l'acide urique ; pas plus que l'acide glyoxylique (**229**), il ne peut être obtenu anhydre, c'est-à-dire exempt de la molécule d'eau combinée au groupe carbonyle. On connaît, cependant, un éther-sel de l'acide anhydre, $C^2H^5O.OC.CO.CO.OC^2H^5$, possédant une coloration verte, qui doit être attribuée à l'union directe des groupes CO. Cet éther-sel fixe très facilement de l'eau. Il faut donc attribuer à l'acide libre la constitution $(CO^2H)^2C(OH)^2$; il possède, toutefois, la plupart des propriétés des cétones, de même que le chloral et l'acide glyoxylique ont la plupart des propriétés des aldéhydes. Bouilli avec de l'eau, l'acide mésoxalique perd de l'acide carbonique et se transforme en acide glyoxylique :

$$\underline{\overline{CO^2}}\,|\,H.C(OH)^2.COOH.$$

L'atome de carbone étant chargé, dans ce cas, de quatre groupements négatifs, cette élimination facile de CO^2 n'a rien d'étonnant. Elle s'effectue ici bien plus facilement que dans le cas de l'acide malonique, qui ne dégage CO^2 que lorsqu'on le chauffe au-dessus de son point de fusion (à 140-150°).

Tautomérie.

234. Lorsqu'on transforme l'acide acétylacétique en son dérivé sodé et que l'on soumet ce dernier à l'action d'un iodure d'alcoyle, on obtient, ainsi qu'il est indiqué au § **231**, des dérivés dans lesquels le groupe alcoyle introduit est, sans aucun doute, fixé à un atome de carbone. Or, il n'en est pas toujours ainsi. Le dérivé sodé peut aussi réagir de telle façon que

l'atome métallique est remplacé directement par le substituant qui alors se trouve fixé à la molécule par un atome d'oxygène.

Dans la réaction entre l'éther acétylacétique sodé et l'éther de l'acide chlorocarbonique, $Cl.CO^2C^2H^5$ (**258**), on obtient par exemple deux composés, dont l'un, qui se forme en plus petite quantité, est un dérivé — C :

$$\begin{array}{l} CH^3.C(ONa):CH-CO^2C^2H^5 \\ \quad + Cl.CO^2C^2H^5 \end{array} \longrightarrow CH^3.C\frac{ONa}{Cl}CH.CO^2C^2H^5 = CH^3.CO.CH\begin{cases} CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5 \end{cases} + NaCl,$$

car il est identique au produit résultant de l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther malonique sodé :

$$CH^3.COCl + NaCH(CO^2C^2H^5)^2 \longrightarrow CH^3CO.CH(CO^2C^2H^5)^2.$$

Cependant, il se forme comme produit principal, une substance isomérique, le dérivé — O, suivant la réaction :

$$\begin{array}{l} CH^3.C(ONa):CH.CO^2C^2H^5 \\ \quad + Cl.CO^2C^2H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3.C=CH.CO^2C^2H^5 \\ \quad\quad | \\ \quad OCO^2C^2H^5 \end{array} + NaCl,$$

parce qu'il fixe momentanément du brome, c'est-à-dire qu'il possède dans sa molécule une double liaison de carbone.

Le mécanisme de la réaction entre l'éther de l'acide chlorocarbonique et l'acétylacétone sodé est tout à fait analogue. Il se forme en petite quantité le dérivé — C :

$$\begin{array}{l} CH^3.CONa:CH.CO.CH^3 \\ \quad + Cl\text{———}CO^2C^2H^5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH^3CO.CH.CO.CH^3 \\ \quad\quad | \\ \quad CO^2C^2H^5 \end{array};$$

car en chauffant avec 1 mol. KOH, on obtient une scission complète en acétate et éther acétylacétique :

$$\begin{array}{l} \quad + H\vdots OK \\ CH^3.COCH.\vdots CO.CH^3 \\ \quad\quad | \\ \quad CO^2C^2H^5 \end{array} = \underset{\text{éther acétylacétique}}{CH^3CO.CH^2.CO^2C^2H^5} + \underset{\text{acétate de K}}{CH^3CO^2K}.$$

Mais comme produit principal il se forme le dérivé — O :

$$\begin{array}{l} CH^3.C(ONa):CH.CO.CH^3 \\ \quad + Cl.CO^2C^2H^5 \end{array} = \begin{array}{l} CH^3C=CH.CO.CH^3 \\ \quad | \\ O.CO^2C^2H^5 \end{array} + NaCl;$$

car le composé obtenu fixe de nouveau facilement du brome et les alcalis étendus le décomposent déjà à température ordinaire en acétylacétone, alcool et CO^2 :

$$\begin{array}{l} CH^3.C = CH.COCH^3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \;\; \overline{CO^2 \mid C^2H^5} \\ + H \;\; \overline{OH} \end{array} = \begin{array}{c} CH^3.C(OH) = CH.COCH^3. \\ \text{acétylacétone} \\ + CO^2 + C^2H^5OH. \end{array}$$

Lorsqu'on fait agir des chlorures d'acides sur l'éther acétylacétique, on peut, tout à son gré, donner naissance soit à un derivé - C, soit à un dérivé - O, c'est-à-dire à un composé, dans lequel le groupement acide est fixé à la molécule, soit au moyen du carbone soit au moyen de l'oxygène. Dans le procédé ordinaire, dans lequel on prépare de l'éther acétylacétique sodé, sur lequel on fait agir le chlorure d'acide, on obtient un dérivé - C. Mais, si l'on mélange l'éther acétylacétique avec de la pyridine (**381**) et que l'on y verse lentement du chlorure d'acide, on obtient exclusivement un dérivé -O :

$$\begin{array}{c} CH^3.CO.CH.CO^2C^2H^5 \\ | \\ COCH^3 \\ \text{dérivé-C} \\ \text{(n'additionne point de brome)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3.C = CH.CO^2C^2H^5 \\ | \\ O.COCH^3 \\ \text{dérivé-O} \\ \text{(additionne du brome)} \end{array}$$

Ces réactions à double sens ont été constatées chez un grand nombre de composés possédant le groupe atomique — $CO.CH^2.CO$ —. Autrefois, on croyait qu'il fallait les expliquer par le fait que, lors de la formation des dérivés — C, l'atome Na se trouvait fixé au carbone (— $CO.CHNa.CO$ —), lors de la formation des dérivés — O, par contre, à l'oxygène (— $C(ONa) : CH.CO$ —) ; et parallèlement avec ce fait, par l'hypothèse que ces composés contiennent tantôt le groupe atomique — $CO.CH^2.CO$ —, tantôt le groupe atomique — $C(OH) : CH.CO$ —. Ce phénomène a reçu le nom de *tautomérie* ou *desmotropie*.

Bien que plus tard on ait trouvé que dans les dérivés sodés le métal se trouvait fixé à l'oxygène (voyez ci-dessous), l'étude plus approfondie a démontré que, du moins les composés liquides, tels que l'éther acétylacétique, constituaient un mélange de deux isomères dans le sens indiqué ci-dessus, isomères qui se transposent facilement l'un dans l'autre. Ceci est prouvé par l'isolation directe des formes tautomères.

Dans le cas de l'éther acétylacétique, exemple classique d'une substance tautomère, Knorr y est parvenu par une réfrigération intense qui provoqua la cristallisation de la *forme cétonique*, $CH^3.CO.CH^2.CO^2C^2H^5$ (point de

fusion — 39°). Pour obtenir la *forme énolique*, $CH^3.C(OH):CH.CO^2C^2H^5$, Knorr mit l'éther acétylacétique sodé en suspension dans de l'éther de pétrole fortement refroidi et y fit passer la quantité équivalente de gaz chlorhydrique absolument sec. Par évaporation du dissolvant à basse température, il obtint l'énol qu'il ne put faire cristalliser que dans l'air liquide.

Ainsi se trouve démontré que le dérivé sodé possède réellement la forme énolique.

Les formes cétoniques et énoliques des substances tautomères se reconnaissent facilement, aussi bien par les réactifs physiques que chimiques. Parmi les réactifs physiques, c'est la réfraction qui donne les meilleurs résultats. Dans la forme énolique, on rencontre une double liaison de carbone qui n'existe pas dans la forme cétonique ; ceci fait que la réfraction de la première est supérieure à celle de la seconde. De cette façon on peut aussi déterminer le rapport dans lequel se trouvent les deux formes dans le mélange liquide, après avoir préalablement déterminé la réfraction des composants purs.

Au point de vue purement chimique, on peut distinguer les deux formes principalement de deux façons : 1° En ajoutant un peu de chlorure de fer aux solutions aqueuses ou alcooliques étendues. Dans ces conditions, les énols prennent une coloration très intense, généralement violette, tandis que les composés cétoniques restent incolores ;

1° Par leur réaction vis-à-vis du brome en solution alcoolique. On a trouvé que les énols en solution alcoolique fixaient momentanément du brome, contrairement aux dérivés cétoniques qui n'en fixent pas ; on se servit de cette propriété pour déterminer la quantité d'énol qui existe dans un mélange tautomère.

L'introduction des groupes alcoyles dans l'éther malonique se faisant également au moyen du dérivé sodé, tout comme dans le cas de l'éther acétylacétique, on pouvait s'attendre à ce que le mécanisme des deux réactions soit absolument identique. Or, on est réellement arrivé à démontrer au moyen de la réaction du brome que l'éther malonique sodé avait la forme tautomère $C^2H^5O^2C.CH = C<^{ONa}_{OC^2H^5}$. Si on le soumet à l'action d'un alcoylhalogène, on obtient par addition :

$$C^2H^5O^2C.\underset{\underset{\text{alc.}}{|}}{CH} - C<^{ONa}_{OC^2H^5}_{X};$$

ce dernier, en perdant Na X, donne naissance à l'éther malonique alcoylé.

235. Ces moyens permettent maintenant de fixer les conditions, dans lesquelles un énol est *cétonisé* et, inversement, un dérivé cétonique *énolisé*.

Le solvant joue un rôle important. Lorsque l'équilibre entre les deux formes est atteint, l'éther acétylacétique ne contient, à l'état liquide, qu'un faible pourcentage d'énol : il y a 90 0/0 de forme cétonique. Dans le tableau ci-dessous nous avons indiqué pour ce composé le pourcentage d'énol dans différents solvants, chiffres obtenus par titrage au brome. La température était de 18°.

Dissolvant	0/0 d'énol	Dissolvant	0/0 d'énol
Alcool méthylique	6.9	Alcool méthylique à 50 0/0.	1.5
Alcool éthylique	12.0	Ether.	27.1
Alcool amylique	15.3	Sulfure de carbone.	32.4
Eau.	0.4	Hexane	46.4

La température n'a que peu d'influence sur l'état d'équilibre de l'éther acétylacétique lui-même ; mais lorsque le composé est fraîchement distillé, il contient 20-25 0/0 d'énol qui se retransforme lentement en modification cétonique. Mais dans d'autres cas, on a constaté que l'élévation de température déplaçait l'équilibre vers le côté énolique quoique bien peu, en général.

On peut naturellement aussi déterminer la vitesse avec laquelle les deux formes se transforment l'une dans l'autre ; on mesure, par intervalles, la quantité des deux formes, en partant des composants purs. Dans le cas de l'éther acétylacétique, il s'est trouvé que la constante de vitesse de cétonisation était bien plus grande que celle de l'énolisation. Pour différentes substances tautomères la vitesse a des valeurs très distantes.

Qualitativement, la transformation de la forme énolique en forme cétonique peut, dans le cas de ce composé, se démontrer de la façon suivante : On additionne la solution aqueuse étendue d'éther acétylacétique sodé d'une quantité équivalente d'acide chlorhydrique. La forme énolique, dont l'eau ne dissout qu'environ 0.5 0/0, à 0°, se sépare en fines gouttelettes. Or, petit à petit, ces dernières passent en solution, par suite de la transformation de la forme énolique en forme cétonique ; car l'eau dissout environ 11 0/0 de cette dernière à 0°.

Les composés énoliques, contrairement aux composés cétoniques, se dissolvent instantanément dans les lessives alcalines. Toutefois, par suite de la transformation en forme énolique, les composés cétoniques passent aussi lentement en solution ; car si, par la suite, on ajoute de nouveau de l'acide, on n'obtient pas d'abord la forme cétonique, mais l'énol.

Tautomérie des oximes. — Au § (**111**), nous avons donné comme constitution des oximes, la formule $\frac{R}{R'}>C=NOH$. Or, on peut se représenter encore

d'une autre manière l'action de l'hydroxylamine sur les aldéhydes ou les cétones :

$$>C\boxed{O + \begin{matrix}HO\\H\end{matrix}}>NH = H^2O + >C\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}.$$

Il s'agit de savoir, par conséquent, laquelle de ces deux formules est la vraie. La réponse sera que les deux formules sont tautomères :

$$>C = NOH \rightleftharpoons C\begin{matrix}O\\|\\NH\end{matrix}.$$

Lorsqu'on traite, par exemple, l'acétoxime libre par l'iodure de méthyle, le méthyle se fixe à l'azote; car le composé se dédouble, par réduction, en méthyl-amine et acétone :

$$(CH^3)^2C\begin{matrix}O\\|\\NCH^3\end{matrix} + H^2 = (CH^3)^2CO + H^2.NCH^3.$$

Mais, si l'on ajoute au mélange d'iodure de méthyle et d'oxime du méthylate de Na (ce qui peut donner naissance d'abord au dérivé sodé de la cétoxime), on obtient un isomère, qui donne, par dédoublement sous l'action de l'acide chlorhydrique, de l'acétone et H^2NOCH^3 ; car, lorsqu'on chauffe ce dernier composé avec de l'acide iodhydrique, il se scinde en hydroxylamine et iodure de méthyle, ce qui prouve que le méthyle se trouve fixé à l'oxygène.

Dérivés du pyrone.

236. On désigne sous le nom de dérivés du pyrone un certain nombre de composés qui contiennent le groupement atomique suivant :

$$\begin{matrix} & CO & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ HC & & CH \\ & O & \end{matrix}$$

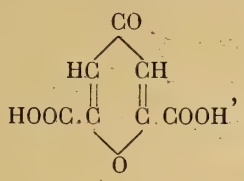
On en rencontre quelques-uns dans la nature. Il faut citer :

L'*acide chélidonique*, $C^7H^4O^6$, découvert dans la chélidoine (*chelidonium maius*), donne aussi, à côté des sels incolores, $C^7H^2O^6M^2$, des sels colorés en jaune, $C^7H^2O^7M^4$. Ces derniers dérivent de l'*acide xanthochélidonique*, $C^7H^6O^7$, qui doit son nom à ces sels ; mais, à l'état libre, cet acide perd facilement 1 mol. H^2O et se retransforme en acide chélidonique. L'acide

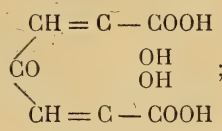
chélidonique lui-même est scindé par les alcalis bouillants presque quantitativement en deux molécules d'acide oxalique et une molécule d'acétone :

$$C^7H^4O^6 + 3H^2O = 2C^2H^2O^4 + C^3H^6O.$$

La formule de constitution I rend compte de ce fait :

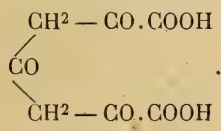
I. 

,

II. 

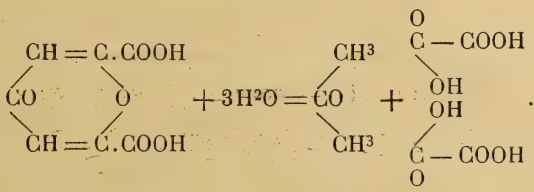
;

par conséquent, cet acide I peut aussi être appelé acide pyronedicarbonique. Il faut alors assigner à l'acide xanthochélidonique la formule II, dans laquelle les atomes d'hydrogène des hydroxyles sont aussi remplaçables par un métal. La forme tautomère est la suivante :



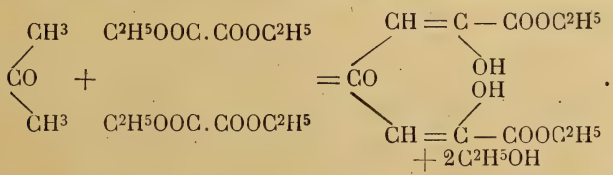
.

Le mécanisme du dédoublement de l'acide chélidonique mentionné plus haut, par fixation de 3 mol. H^2O, est alors le suivant :



.

Cette formule de constitution se trouve confirmée par une synthèse, qui consiste à condenser 1 mol. d'acétone avec 2 mol. d'éther oxalique (**199**, **231**) ; on obtient d'abord de l'éther xanthochélidonique :



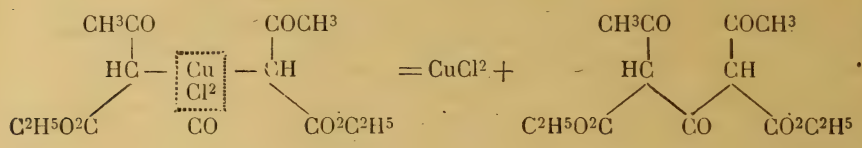
.

En chauffant cet éther-sel en présence d'acide chlorhydrique concentré, 1 mol. H^2O est scindé et il se produit simultanément une saponification des

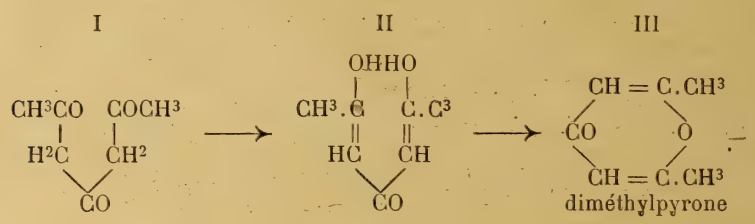
carbéthoxyles. On obtient ainsi un acide, absolument identique à l'acide chélidonique naturel.

Ces dernières années on a prêté une grande attention à un dérivé diméthylique du pyrone (formule III).

On peut l'obtenir synthétiquement au moyen de l'éthylacétylacétate de cuivre et du phosgène COCl (**258**) :

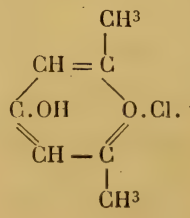


Traité par l'acide sulfurique étendu, ce produit perd les deux carboxéthyles, le composé formé (I) perd spontanément une molécule d'eau et se transforme en diméthylpyrone (III) ; on peut admettre qu'il se transforme d'abord en sa forme tautomérique (II).

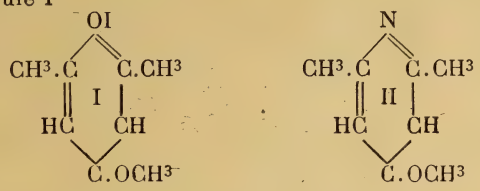


Ce diméthylpyrone est remarquable, parce qu'il est capable d'additionner des acides et qu'il forme ainsi des composés, qui doivent être considérés comme des sels. Ces « sels » prennent naissance, lorsqu'on dissout le diméthylpyrone dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'acide oxalique, etc., et qu'on laisse ces solutions s'évaporer. Les « sels » se déposent alors à l'état cristallin.

Dans ces sels, on admet que l'*atome d'oxygène* qui participe à la fermeture de la chaîne est devenu *tétravalent ;* le chlorhydrate de diméthylpyrone répond vraisemblablement à la formule de constitution suivante :



Car le produit d'addition de l'iodure de méthyle et du diméthylpyrone répond à la formule I



parce que le produit d'addition en question donne avec l'ammoniaque instantanément de la méthoxylutidine (II).

Par suite de leur analogie avec les sels d'ammonium, ces sels ont reçu le nom de *sels d'oxonium*.

Ce sont de véritables sels, c'est-à-dire des électrolytes, ainsi qu'il résulte de toutes leurs propriétés, qui sont celles des sels à base très faible et à acides forts ; ainsi, par exemple, leur solution aqueuse est fortement hydrolysée et présente une réaction fortement acide ; leur conductibilité électrique se rapproche beaucoup de celle de l'acide libre, etc.

La formation de sels d'oxonium n'est pas limitée au diméthylpyrone. Baeyer et Villiger ont démontré que toutes les classes de composés organiques oxygénés, tels que les alcools, aldéhydes, éthers-sels, éthers, etc., étaient susceptibles d'entrer en combinaison avec des acides complexes, tels que l'acide ferrocyanhydrique ; peut-être, ici aussi, a-t-on affaire à des sels d'oxonium.

La propriété de former de véritables sels par fixation d'acides est très marquée chez les dérivés alcoylés des éléments du groupe de l'azote. On la retrouve aussi dans d'autres éléments ; ainsi, il y a longtemps qu'elle a été observée au soufre (**67**).

Chez le carbone également on rencontre des propriétés basiques, dans les composés du type $R^3.COH$. Les alcools aliphatiques tertiaires, par exemple, réagissent facilement avec les acides hologénés en donnant des dérivés halogénés tertiaires, c'est-à-dire par substitution de OH par un halogène, tout comme les bases d'ammonium donnent des sels avec les acides.

Les colorants de plusieurs fleurs, les *anthocyones*, sont aussi des sels d'oxonium.

Acides aminés.

237. On désigne par acides aminés des acides, dans lesquels de l'hydrogène fixé à du carbone est substitué par un groupe amino. Ils sont très importants au point de vue physiologique ; car on en rencontre un grand

nombre dans les produits de décomposition des albuminoïdes et quelques-uns même dans la nature. Synthétiquement, on peut les préparer de différentes manières :

1° De manière analogue que les amines, par l'action de l'ammoniaque sur les acides gras halogénés :

$$H^2N.\boxed{H+Cl}H^2C.COOH = H^2N.CH^2.CO^2H + HCl;$$

2° Par réduction des acides-oximes au moyen de l'amalgame de sodium :

$$R.C = NOH.CO^2H + 4H = R.CHNH^2.CO^2H + H^2O.$$

Cette réaction constitue, par conséquent, un moyen de transformer les acides cétoniques en acides aminés.

Les acides α-aminés prennent naissance par l'action de l'ammoniaque sur les cyanhydrines des aldéhydes ou des cétones, suivie de la saponification du groupe nitrile; par exemple :

$$CH^3.C\begin{cases}H\\O\end{cases} \longrightarrow CH^3.C\begin{cases}H\\OH\\CN\end{cases} + NH^3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH^3.C\begin{cases}H\\NH^2\\CN\end{cases} \longrightarrow CH^3.C\begin{cases}H\\NH^2\\COOH\end{cases}.$$

Dans les acides aminés, deux fonctions contraires se trouvent réunies dans une molécule ; ils donnent des sels avec les acides aussi bien qu'avec les bases ; ils sont, par conséquent, en même temps bases et acides.

La substitution des atomes d'hydrogène du groupe amino par des radicaux donne des acides aminés complexes. Par exemple, avec les chlorures d'acides, ainsi que par l'action de l'ammoniaque, ils donnent naissance à des amides acides, sauf que dans ceux-ci un atome d'hydrogène du groupe amino se trouve substitué :

$$R.CO\boxed{Cl+H}HN.CH^2.CO^2H = R.CO.NH.CH^2COOH.$$

Les composés de ce genre sont donc simultanément acides aminés et amides acides.

On connaît aussi différents acides aminés, dont l'hydrogène aminé est substitué par de l'alcoyle. On les prépare en faisant agir, au lieu d'ammoniaque, des amines sur les acides halogénés ; par exemple :

$$(CH^3)^2N\boxed{H+Cl}CH^2.CO^2H = (CH^3)^2N.CH^2.CO^2H + HCl.$$

On retrouve dans les acides aminés la plupart des réactions des amines. Par exemple, avec l'acide azoteux, on obtient, dans ce cas, des oxyacides, comme on obtient les alcools au moyen des amines primaires.

Dans les acides aminés, on retrouve les mêmes différences caractéristiques, dues à la position du groupe amino par rapport au groupe carboxyle différences que nous avons eu l'occasion d'observer à propos des oxyacides et des acides halogénés (**175** et **180**). Par élimination de deux molécules d'eau dans deux molécules d'acide, les acides α-aminés donnent facilement des anhydrides (amides acides) :

$$\begin{array}{l} CH^2.NH\boxed{H \quad HO}OC \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CO\boxed{OH \qquad H}HNCH^2 \end{array} = 2H^2O + \begin{array}{l} CH^2NH.OC \\ | \qquad\qquad | \\ CO—HNCH^2 \end{array}.$$

Les acides β-aminés perdent facilement de l'ammoniaque, avec formation d'acides non saturés. Ainsi, l'acide β-aminopropionique (obtenu en chauffant l'acide propionique β-iodé en présence d'ammoniaque) donne de l'acide acrylique :

$$CH^2\boxed{NH^2}\boxed{C}\boxed{H}H.CO^2H = NH^3 + CH^2 : CH.CO^2H.$$

Enfin, les acides γ-aminés donnent, de la même façon que les oxyacides γ, des anhydrides internes, dont la constitution est analogue à celle des lactones et auxquels on a donné le nom de « *lactames* » :

$$\begin{array}{l} CH^2.CH^2.CH^2.CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ NH\boxed{H \qquad\qquad OH} \end{array} = H^2O + \begin{array}{l} CH^2.CH^2.CH^2.CO \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ NH—\qquad\qquad\quad | \end{array}.$$

acide γ-aminobutyrique lactame de l'acide γ-aminobutyrique

Les *éthers-sels des acides aminés* peuvent être préparés d'après la méthode ordinaire, c'est-à-dire en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans la solution des acides dans l'alcool absolu (**96**). Dans ce cas, cependant, on obtient d'abord les chlorhydrates des éthers (par exemple le chlorhydrate de l'éther du glycocolle, $HCl.H^2N.CH^2.CO^2C^2H^5$); car, dans ces éthers-sels, le groupe amino possède ses propriétés basiques ordinaires. Les éthers-sels eux-mêmes sont extraits de ces sels, en ajoutant à leur solution aqueuse une solution concentrée de potasse à basse température et en épuisant la liqueur directement par l'éther. E. Fischer a démontré que ces éthers-sels étaient très importants pour la purification et la séparation des acides aminés, et ceci est de grande importance pour la chimie des matières protéiques, parce que ces dernières donnent, aussi bien sous l'action des bases que des acides, comme principaux produits de décomposition, une série d'acides aminés.

Principaux termes de cette série.

238. *Glycocolle*, acide aminoacétique, $NH^2CH^2.CO^2H$. Ce composé, appelé aussi *sucre de gélatine* grâce à sa saveur sucrée, peut se préparer en faisant bouillir de la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu ou de l'eau de baryte. On l'obtient aussi au moyen de l'*acide hippurique*, qui est contenu dans l'urine de cheval. Cet acide est un glycocolle, dans lequel un atome d'hydrogène du groupe amino est substitué par le radical benzoyle, $C^6H^5.CO$; il possède, par conséquent, la formule $C^6H^5.CO.NH.CH^2.CO^2H$. Lorsqu'on fait bouillir l'acide hippurique en présence d'acide sulfurique étendu, il subit, comme toutes les amides acides, un dédoublement avec fixation d'eau; il se forme, par conséquent, dans le cas présent, de l'acide benzoïque et du glycocolle :

$$\begin{array}{c|l} C^6H^5CO & NH.CH^2.CO^2H \\ OH & H \end{array} = \underset{\text{acide benzoïque}}{C^6H^5.COOH} + \underset{\text{glycocolle}}{NH^2.CH^2.CO^2H}.$$

Synthétiquement, le glycocolle se prépare au moyen de l'acide monochloracétique et de l'ammoniaque.

Le glycocolle est solide et cristallisé; il fond à 232° en se décomposant et est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu. Son sel de cuivre cristallise en aiguilles bleu foncé et est difficilement soluble dans l'eau; il est caractéristique pour le glycocolle comme, d'ailleurs, pour un grand nombre d'acides aminés; on obtient ce sel, en chauffant une solution de glycocolle en présence de carbonate de cuivre; il cristallise avec une molécule d'eau de cristallisation :

$$(NH^2.CH^2.CO^2)^2Cu + H^2O.$$

La *bétaïne*, $C^5H^{11}O^2N + H^2O$, est un dérivé triméthylique du glycocolle; on la trouve dans le suc de betteraves et elle se rassemble dans la mélasse pendant la fabrication du sucre. On considère généralement ce composé comme un sel d'ammonium interne :

$$\begin{array}{l} (CH^3)^3N.CH^2.CO \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; O \quad \boxed{H\ OH}, \end{array}$$

et on base cette hypothèse sur la formation de la bétaïne à partir de la triméthylamine, par addition d'acide monochloracétique :

$$(CH^3)^3N + Cl.CH^2.COOH = \begin{array}{l} (CH^3)^3N.CH^2.CO \\ \qquad\qquad\;\; | \qquad\;\; O \\ \qquad\qquad \boxed{Cl \qquad H} \end{array},$$

formation qui est, par conséquent, tout à fait analogue à l'addition des alcoyl-halogènes aux amines tertiaires, avec formation de sels de bases ammoniums. Elle cristallise en grands cristaux avec une molécule d'eau, qu'elle perd à 100° ou lorsqu'on l'abandonne sur l'acide sulfurique. Chauffée elle se décompose avec dégagement de vapeurs de triméthylamine.

Beaucoup d'amines tertiaires sont susceptibles de donner des composés dont la structure correspond à celle de la bétaïne, c'est-à-dire qui sont des sels internes de bases ammoniums.

L'*alanine* ou acide α-aminopropionique, $CH^3.CH(NH^2).CO^2H$, s'obtient synthétiquement par l'action de NH^3 sur l'acide propionique α-chloré.

La *leucine*, acide α-aminoisobutylacétique, $C^4H^9.CH(NH^2)COOH$, prend naissance, à côté du glycocolle, dans la putréfaction des matières albuminoïdes ou dans la décomposition sous l'action des acides ou des alcalis. Synthétiquement, on l'obtient au moyen de l'isovalér-aldéhydate d'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique et par saponification du nitrile ainsi obtenu :

$$\underbrace{(CH^3)^2.CH.CH^2.C\begin{matrix}H\\NH^2\end{matrix}-\boxed{OH+H}CN}_{\text{isovaléraldéhydate d'ammoniaque}} \longrightarrow \underbrace{(CH^3)^2.CH.CH^2.CH(NH^2)CO^2H}_{\text{leucine}}.$$

La leucine obtenue par décomposition des matières albuminoïdes est optiquement active; sa formule contient, on le voit, un atome de carbone asymétrique.

Par décomposition des substances albuminoïdes, on obtient aussi une *isoleucine* de formule $\begin{matrix}CH^3\\C^2H^5\end{matrix}>CH.CH(NH^2).CO^2H$. Sa constitution a été établie par synthèse au moyen de l'alcool amylique optiquement actif qu'on a oxydé en aldéhyde correspondante, laquelle a donné, d'après la méthode indiquée au § **237**, 3, un acide aminé, identique à l'isoleucine.

L'huile de fusel, qui prend naissance comme produit secondaire dans la fermentation alcoolique, n'est pas formé par des sucres, mais par la leucine et l'isoleucine. Ces corps proviennent des matières albuminoïdes se trouvant dans le blé, la pomme de terre et autres matières premières, qui sont soumises à la fermentation. Ainsi, en faisant fermenter un sucre, par une culture pure, en présence de la leucine, il se forme de l'isobutylcarbinol, et de l'alcool amylique optiquement actif lorsqu'on ajoute de l'isoleucine; ces alcools sont les principaux constituants de l'huile de fusel.

Le dédoublement de ces acides aminés sous l'influence de la levure, on pourrait dire la fermentation alcoolique des acides aminés, se fait d'après la réaction suivante :

$$R.CH(NH^2).CO^2H + H^2O = R.CH^2OH + CO^2 + NH^3.$$

Il y a encore d'autres acides aminés qui fermentent sous l'influence de la levure, d'après cette même équation.

L'*asparagine* est très répandue dans le règne végétal, principalement dans les bourgeons des légumineuses, dans les pousses d'asperges, etc. Dans les germes de lupins, la teneur en asparagine atteint jusqu'à 20-30 0/0 de la matière sèche. Elle doit être considérée comme une semi-amide (**162**) de l'acide aminosuccinique, $CO^2H.CH(NH^2).CH^2.CONH^2$; car, par saponification, elle se transforme en *acide aminosuccinique* et *acide aspartique*, $CO^2H.CH(NH^2).CH^2.CO^2H$; la structure de ce dernier se manifeste lorsqu'on le traite par l'acide azoteux; il se forme de l'acide malique. L'asparagine extraite des germes est souvent dextrogyre, le plus souvent lévogyre. Cette dernière est insipide; l'asparagine dextrogyre, par contre, a une saveur douce.

La *glutamine*, qui se rencontre également dans les germes de semences, est l'homologue de l'asparagine. C'est l'acide aminé de l'acide α-aminoglutarique.

On obtient dans la décomposition des matières albuminoïdes, à côté des acides monoaminés, aussi des acides diaminés; nous en mentionnerons quelques-uns.

La *lysine*, $C^6H^{14}O^2N^2$, se dédouble, dans la putréfaction, en cadavérine ou pentaméthylènediamine (**159**); étant donné qu'elle contient, en tant qu'acide, un groupe carboxyle, ce dédoublement rend la formule $NH^2.CH^2(CH^2)^3CH<^{NH^2}_{CO^2H}$ très probable; d'après cela, elle serait un acide α.ε-diaminocapronique.

E. Fischer a démontré l'exactitude de cette formule par synthèse. On traite, à cet effet, l'éther malonique sodé par le butyronitrile γ-chloré; on obtient ainsi l'éther γ-cyanopropylmalonique :

$$(CO^2C^2H^5)^2.CH\boxed{Na+Cl}CH^2.CH^2.CH^2.CN \longrightarrow (CO^2C^2H^5)^2.CH(CH^2)^3.CN.$$

butyronitrile γ-chloré — éther γ-cyanopropylmalonique

Traité par l'azotite d'éthyle et l'alcoolate de sodium, cet éther-sel abandonne du carbéthoxyle et il se forme le sel de Na d'une oxime :

$$NC.CH^2.CH^2.CH^2.C:(NOH).CO^2C^2H^5.$$

Si l'on réduit cette oxime par le sodium et l'alcool, le groupe NOH se transforme en NH^2 et le groupe cyanogène, en même temps, en CH^2NH^2; on obtient ainsi :

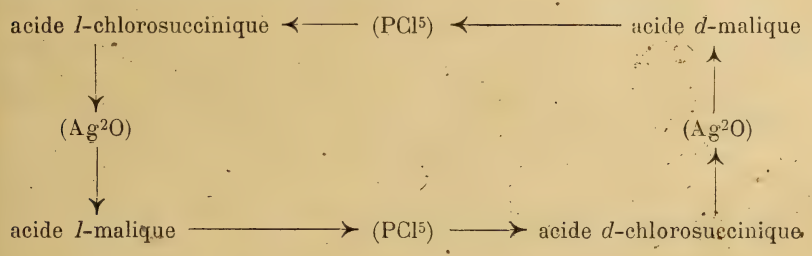
$$CH^2NH^2.(CH^2)^3.CHNH^2.CO^2H,$$

c'est-à-dire la lysine inactive.

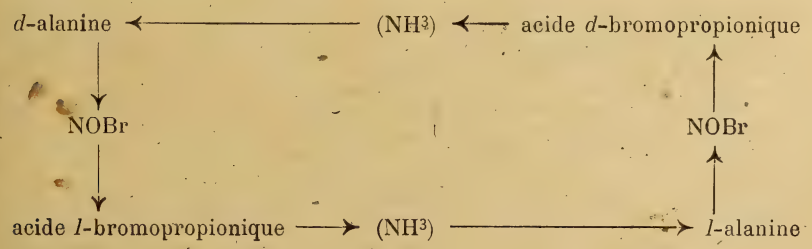
L'*ornithine* est l'homologue inférieur de la lysine; elle répond à la formule $C^5H^{12}O^2N^2$ ou $H^2N(CH^2)^3CH(NH^2).CO^2H$; sous l'action des bactéries, elle donne de la putrescine (tétraméthylènediamine), voir § **159**. Sa structure se déduit de la synthèse effectuée par E. Fischer (voir § **339**).

Interversion de Walden. Liaison des atomes.

Lorsqu'on remplace à un atome de carbone asymétrique un groupe par un autre, on ne peut prédire quel sera le pouvoir rotatoire du nouveau composé : bientôt il a un sens, bientôt le sens inverse. Walden a pris un corps optiquement actif et y a fait toute une série de substitutions; finalement, il obtenait de nouveau le même composé qui avait servi de point de départ; mais il a trouvé ainsi, que le produit final possédait le pouvoir rotatoire inverse à la substance initiale. Il partit de l'acide *l*-chlorosuccinique, qu'il transformait, au moyen de l'oxyde d'argent humide, en acide *l*-malique. Lorsqu'il faisait agir PCl^5 sur ce dernier, il obtenait, il est vrai, de nouveau un acide chlorosuccinique; or, celui-ci déviait à droite. Walden est arrivé à effectuer le cycle de réactions suivant :



Dans ce cas, il a dû se faire une transposition des groupes à l'atome de carbone asymétrique, soit sous l'action de l'oxyde d'argent humide ou sous celle du pentachlorure de phosphore. E. Fischer a effectué le cycle de réactions suivant :



On connaît beaucoup d'autres exemples de l'interversion de Walden dont nous ne parlerons pas ici.

Lorsqu'un composé optiquement actif se transforme en son isomère optiquement inverse, il y aura deux groupes ou atomes fixés à l'atome C asymé-

Il y a encore d'autres acides aminés qui fermentent sous l'influence de la levure, d'après cette même équation.

L'*asparagine* est très répandue dans le règne végétal, principalement dans les bourgeons des légumineuses, dans les pousses d'asperges, etc. Dans les germes de lupins, la teneur en asparagine atteint jusqu'à 20-30 0/0 de la matière sèche. Elle doit être considérée comme une semi-amide (**162**) de l'acide aminosuccinique, $CO^2H.CH(NH^2).CH^2.CONH^2$; car, par saponification, elle se transforme en *acide aminosuccinique* et *acide aspartique*, $CO^2H.CH(NH^2).CH^2.CO^2H$; la structure de ce dernier se manifeste lorsqu'on le traite par l'acide azoteux; il se forme de l'acide malique. L'asparagine extraite des germes est souvent dextrogyre, le plus souvent lévogyre. Cette dernière est insipide; l'asparagine dextrogyre, par contre, a une saveur douce.

La *glutamine*, qui se rencontre également dans les germes de semences, est l'homologue de l'asparagine. C'est l'acide aminé de l'acide α-aminoglutarique.

On obtient dans la décomposition des matières albuminoïdes, à côté des acides monoaminés, aussi des acides diaminés; nous en mentionnerons quelques-uns.

La *lysine*, $C^6H^{14}O^2N^2$, se dédouble, dans la putréfaction, en cadavérine ou pentaméthylènediamine (**159**); étant donné qu'elle contient, en tant qu'acide, un groupe carboxyle, ce dédoublement rend la formule $NH^2.CH^2(CH^2)^3CH<^{NH^2}_{CO^2H}$ très probable; d'après cela, elle serait un acide α.ε-diaminocapronique.

E. Fischer a démontré l'exactitude de cette formule par synthèse. On traite, à cet effet, l'éther malonique sodé par le butyronitrile γ-chloré; on obtient ainsi l'éther γ-cyanopropylmalonique :

$$(CO^2C^2H^5)^2.CH\boxed{Na+Cl}CH^2.CH^2.CH^2.CN \longrightarrow (CO^2C^2H^5)^2.CH(CH^2)^3.CN.$$

butyronitrile γ-chloré — éther γ-cyanopropylmalonique

Traité par l'azotite d'éthyle et l'alcoolate de sodium, cet éther-sel abandonne du carbéthoxyle et il se forme le sel de Na d'une oxime :

$$NC.CH^2.CH^2.CH^2.C:(NOH).CO^2C^2H^5.$$

Si l'on réduit cette oxime par le sodium et l'alcool, le groupe NOH se transforme en NH^2 et le groupe cyanogène, en même temps, en CH^2NH^2; on obtient ainsi :

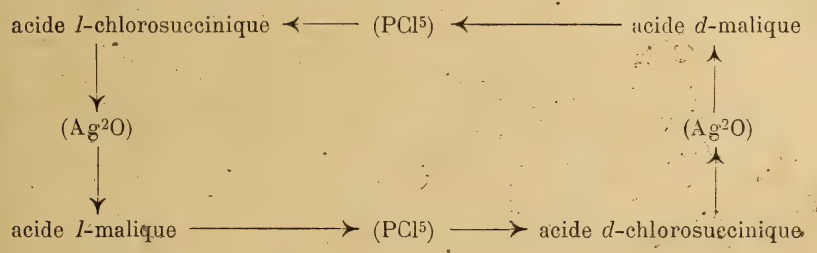
$$CH^2NH^2.(CH^2)^3.CHNH^2.CO^2H,$$

c'est-à-dire la lysine inactive.

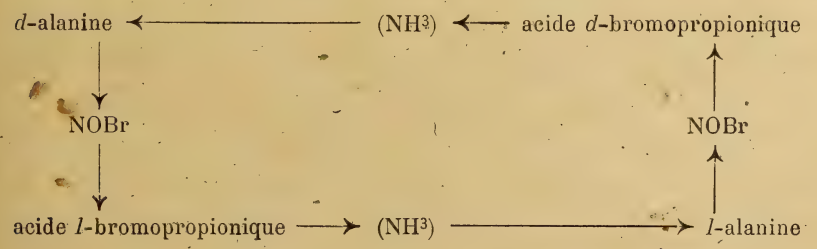
L'*ornithine* est l'homologue inférieur de la lysine; elle répond à la formule $C^5H^{12}O^2N^2$ ou $H^2N(CH^2)^3CH(NH^2).CO^2H$; sous l'action des bactéries, elle donne de la putrescine (tétraméthylènediamine), voir § **159**. Sa structure se déduit de la synthèse effectuée par E. Fischer (voir § **339**).

Interversion de Walden. Liaison des atomes.

Lorsqu'on remplace à un atome de carbone asymétrique un groupe par un autre, on ne peut prédire quel sera le pouvoir rotatoire du nouveau composé : bientôt il a un sens, bientôt le sens inverse. Walden a pris un corps optiquement actif et y a fait toute une série de substitutions; finalement, il obtenait de nouveau le même composé qui avait servi de point de départ; mais il a trouvé ainsi, que le produit final possédait le pouvoir rotatoire inverse à la substance initiale. Il partit de l'acide *l*-chlorosuccinique, qu'il transformait, au moyen de l'oxyde d'argent humide, en acide *l*-malique. Lorsqu'il faisait agir PCl^5 sur ce dernier, il obtenait, il est vrai, de nouveau un acide chlorosuccinique; or, celui-ci déviait à droite. Walden est arrivé à effectuer le cycle de réactions suivant :



Dans ce cas, il a dû se faire une transposition des groupes à l'atome de carbone asymétrique, soit sous l'action de l'oxyde d'argent humide ou sous celle du pentachlorure de phosphore. E. Fischer a effectué le cycle de réactions suivant :



On connaît beaucoup d'autres exemples de l'interversion de Walden dont nous ne parlerons pas ici.

Lorsqu'un composé optiquement actif se transforme en son isomère optiquement inverse, il y aura deux groupes ou atomes fixés à l'atome C asymé-

positive, ils auront une tendance à se placer sur sa surface aussi loin que possible l'un de l'autre, ce qui est atteint quand ils se trouvent aux sommets d'un tétraèdre régulier dont le centre coïncide avec celui de la sphère.

Aussi la théorie de tension de Baeyer en est-elle une conséquence; car si l'on force les électrons de valence à se rapprocher, leur force répulsive tendra à les repousser vers leur position primitive.

Composés diazoïques.

239. En traitant l'éther éthylique du glycocolle par l'acide azoteux, on obtient une huile jaune particulière, à odeur caractéristique, qui détone lorsqu'on la chauffe. Elle possède la composition $C^4H^6O^2N^2$. Elle prend naissance d'après l'équation suivante :

$$C^2H^5O^2C.CH^2.NH^2 + HNO^2 = C^2H^5O^2C.C\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases}_{H} + 2H^2O.$$

Ce composé a reçu le nom d'*éther diazoacétique*. Il se prête à des transpositions très variées (qui prouvent la formule de constitution indiquée ci-dessus); on peut les classer en trois groupes.

Au premier groupe appartiennent les transformations qui s'effectuent avec perte de l'azote diazoïque. Par exemple, en traitant par les acides dilués, on obtient l'*éther de l'acide glycolique :*

$$C^2H^5O^2C.C\begin{cases} \overline{N} \\ \| \\ \overline{N} \end{cases}_{H} + \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} = C^2H^5O^2C.CH\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} + N^2.$$

Cette réaction se trouve considérablement accélérée par l'action catalytique des ions d'hydrogène; on a basé sur ce fait une des méthodes les plus sensibles pour caractériser et doser cet ion.

On obtient de la même manière, avec l'acide chlorhydrique de l'éther monochloracétique et avec l'iode de l'éther diiodacétique.

Avec les acides organiques, on obtient des éthers acidyl-glycoliques :

$$\begin{matrix} N \\ \cdot\cdot \\ N \end{matrix}\!\!>CH.CO^2C^2H^5 + CH^3.COOH = \begin{matrix} H \\ CH^3.COO \end{matrix}\!\!>CH.CO^2C^2H^5 + N^2.$$

Au voisinage de son point d'ébullition, l'acide diazoacétique peut même perdre spontanément son azote total, avec formation d'éther fumarique :

$$2N^2CH.CO^2C^2H^5 = 2N^2 + \begin{matrix} CH.CO^2C^2H^5 \\ \| \\ CH.CO^2C^2H^5 \end{matrix}.$$

Le second groupe comprend les transformations dans lesquelles l'azote n'est pas éliminé à l'état gazeux, mais le groupe diazoïque détaché, d'une

part, de l'atome de carbone. On obtient ainsi les dérivés du pyrazol (voir § **398**).

Le troisième groupe de réactions consiste en réactions d'addition, dans lesquelles la double liaison entre les atomes d'azote se change en une liaison simple. Citons, comme exemple, l'addition d'hydrogène, dans laquelle il se fait de l'acide hydrazinoacétique, qui se décompose déjà à froid, sous l'influence des acides, en acide glyoxylique et sel d'hydrazine :

$$\begin{matrix} NH \\ | \\ NH \end{matrix}\!\!>\!CH.CO^2H + SO^4H^2 + H^2O = N^2H^4.SO^4H^2 + CHO.CO^2H.$$

acide hydrazinoacétique sulfate d'hydrazine acide glyoxylique.

L'atome d'hydrogène du groupe CHN^2 est remplaçable par du métal. Ainsi, le sodium se dissout dans l'éther diazoacétique avec dégagement d'hydrogène.

Matières albuminoïdes.

240. Ces substances, que l'on rencontre dans l'organisme de tous les êtres vivants, aussi bien dans le règne végétal que dans le règne animal, présentent d'énormes difficultés à l'étude chimique, par suite de leur composition extrêmement compliquée. Leur grande importance au point de vue physiologique résulte de ce que l'albumine est indispensable à la nutrition des hommes et des animaux et de ce que l'organisme animal contient, à l'état sec, en dehors des graisses et des constituants inorganiques, presque exclusivement des matières albuminoïdes. Alors que les graisses et les hydrates de carbone peuvent, pendant un certain temps, faire défaut dans l'alimentation, l'animal périt inévitablement lorsqu'il n'emmagasine plus de matières albuminoïdes.

En dehors de leur composition compliquée, les matières albuminoïdes possèdent encore d'autres propriétés, qui rendent leur étude difficultueuse. Ainsi, à part quelques exceptions, elles ne sont pas cristallisables; il n'y en a pas une seule qui se laisse distiller sans décomposition. Ces moyens, si précieux pour isoler des substances homogènes, se refusent donc dans ce cas. De plus, un grand nombre de matières albuminoïdes sont très altérables et présentent entre elles des différences peu appréciables.

On réunit sous la désignation générale de *matières protéiques* ou matières albuminoïdes différents groupes de combinaisons azotées. Considérons d'abord les *matières albuminoïdes proprement dites* ou *matières albuminoïdes natives* (*genuines*). Elles se comportent très différemment,

tant au point de vue chimique qu'au point de vue physique; nous indiquerons, pour commencer, leurs propriétés communes.

Les matières albuminoïdes ne sont formées que par cinq éléments. Leur pourcentage oscille dans des limites assez étroites; il varie entre les nombres suivants :

Carbone	50-55	0/0
Hydrogène	6.5-7.3	0/0
Azote	15-17.6	0/0
Oxygène	19-24	0/0
Soufre	0.3-2.4	0/0

Le groupe particulier des *nucléines* contient encore du phosphore.

241. Les solutions des matières albuminoïdes sont toutes optiquement actives, lévogyres. Les matières albuminoïdes font partie des *colloïdes*, c'est-à-dire qu'elles ne diffusent pas à travers du papier parchemin, etc. On a souvent recours à cette propriété, pour les séparer de certains sels et autres impuretés diffusables qui les accompagnent.

Jusqu'à présent, on n'a obtenu qu'un petit nombre de matières albuminoïdes à l'état cristallisé, par exemple l'hémoglobine et la sérumalbumine; ce sont, pour la plupart, des corps blancs, amorphes, qui n'ont pas de point de fusion déterminé, mais qui se carbonisent sous l'effet de la chaleur, en donnant un dégagement gazeux.

Certaines matières albuminoïdes en solution peuvent être précipitées par le « *salage* », d'autres pas. C'est un moyen très précieux pour reconnaître et séparer les différentes espèces. Le salage se fait le plus souvent au moyen du sel marin ou du sulfate de magnésium; il est très remarquable que, non seulement toutes les matières albuminoïdes, mais en général, les matières protéiques peuvent être « salées », en saturant soit la solution neutre, soit la solution acide, par le sulfate d'ammonium. Les diverses espèces de matières albuminoïdes natives peuvent être précipitées de leur solution par fractionnement, en concentrant progressivement la solution de sulfate d'ammonium. La concentration à laquelle un sel commence à précipiter l'albumine, est tout aussi caractéristique pour l'albumine que la solubilité pour une substance cristallisée. Lorsque le salage se fait à température ordinaire, les matières albuminoïdes ne subissent aucun changement; car elles présentent, après cette opération, les mêmes conditions de solubilité qu'avant.

L'alcool précipite les matières albuminoïdes de leur solution aqueuse, sans leur faire subir de changement; mais sous l'action de l'alcool concentré, elles se *coagulent*. Ceci a lieu aussi dans l'eau à l'ébullition. Toute

albumine native a son point de coagulation, c'est-à-dire se coagule à une température déterminée.

Par la coagulation, toutes les différences de solubilité des diverses matières albuminoïdes se trouvent annulées; elles sont devenues insolubles dans les solvants neutres. Le seul moyen de les redissoudre consiste à les traiter par des lessives ou des acides minéraux dilués.

On obtient une solution possédant les mêmes propriétés, en faisant bouillir les matières albuminoïdes avec une grande quantité d'acide acétique ou de lessive alcaline. Dans ces conditions, on dit que l'albumine est dénaturée : elle perd la propriété de se coaguler à la chaleur. En employant un alcali, on obtient un *albuminate alcalin;* en employant un acide, on obtient la *syntonine* (acidalbumine). L'albuminate et la syntonine sont insolubles dans l'eau, solubles dans les acides étendus et les alcalis. Lorsqu'on neutralise les solutions, ils se précipitent.

Les matières albuminoïdes sont précipitées de leur solution par diverses substances; elles se coagulent ou donnent des combinaisons insolubles dans l'eau. La coagulation s'effectue par addition d'acides minéraux, de préférence d'acide azotique.

Les composés insolubles dans l'eau sont précipités par les sels de la plupart des métaux lourds, principalement par le sulfate de cuivre, le chlorure ferrique et par une solution acidifiée de sublimé. Les matières albuminoïdes se comportent donc comme des acides faibles, qui donnent avec les oxydes de ces métaux des composés salins.

On obtient également des combinaisons insolubles avec quelques acides faibles; l'albumine se comporte, par conséquent, simultanément comme base et comme acide; en ce point, elle est absolument analogue à ses principaux produits de décomposition, les acides aminés. Des acides faibles de ce genre sont l'*acide tannique*, l'*acide picrique*, l'*acide phosphotungstique*, etc.; ce dernier acide précipite complètement les matières albuminoïdes; aussi l'emploie-t on, à côté de la coagulation par l'ébullition et de la précipitation par l'alcool, pour la séparation de l'albumine dissoute.

242. On connaît différentes *réactions colorées des matières albuminoïdes :* 1° Le *réactif de Millon* (azotate mercurique contenant de l'acide azoteux); les matières albuminoïdes, chauffées avec cette solution, se colorent en rouge ; 2° La *réaction xanthoprotéique*, c'est-à-dire coloration jaune par ébullition avec l'acide azotique ; 3° La *réaction du biuret :* en ajoutant de la potasse et en y versant ensuite, goutte à goutte, une solution étendue (2 °/₀) de sulfate de cuivre, il se fait une belle coloration violette.

Cette réaction doit son nom à ce qu'elle est également produite par le biuret (**262**) ; 4° La *réaction du tryptophane :* A une solution de 5 gouttes d'albumine dans 3 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré on ajoute 1 goutte de formol ; il se produit une coloration jaune qui devient violette lorsque l'on ajoute 1 goutte de solution d'un azotite. Cette réaction est due à la présence du tryptophane.

On divise les matières albuminoïdes de la façon suivante :

I. — Matières albuminoïdes proprement dites ou natives :

a) *Albumines;* à ce groupe appartiennent : la sérumalbumine, albumine des œufs, lactalbumine (albumine de lait), albumine des muscles ;

b) *Globulines :* sérumglobuline, globuline des muscles, globuline des œufs, lactoglobuline, globuline végétale, globuline des cellules ;

c) *Matières albuminoïdes coagulables :* fibrinogène, myosine, myogène ;

d) *Nucléoalbumines :* caséine, vitelline.

II. — Produits de transformation des matières albuminoïdes proprement dites :

a) Acidalbumines (syntonines) et albuminates alcalins ;

b) Albumoses et peptones.

III. — Protéides. Matières albuminoïdes composées d'albumines et d'autres composés organiques.

a) *Nucléoprotéides :* combinaisons de l'acide nucléique avec l'albumine.

b) *Hémoglobines;*

c) *Glycoprotéides :* combinaisons d'albumine et d'hydrate de carbone (matières muqueuses, mucines).

IV. — Albuminoïdes.

Disons encore quelques mots des propriétés particulières de ces groupes.

Les *albumines* sont les matières albuminoïdes les plus connues et les plus accessibles ; toutes ont été obtenues en cristaux bien formés ; elles appartiennent ainsi aux rares matières albuminoïdes dont on peut prétendre avec quelque certitude, qu'elles sont des individus chimiques. Elles sont solubles dans l'eau pure.

Leurs solutions neutres ne sont précipitées ni par NaCl ni par SO^4Mg, et pas davantage par une solution demi-saturée de sulfate d'ammonium. C'est ce qui les distingue des globulines, qui existent toujours à côté des albumines.

En dehors du salage, les *globulines* se différencient encore des albumines par leur insolubilité dans l'eau pure ; par contre, elles sont solubles dans les solutions salines neutres diluées et dans les solutions de carbonates alcalins. Elles sont complètement « salées » par le sulfate de magnésium à 30°, incomplètement par le chlorure de sodium. Les globulines n'ont pas été obtenues cristallisées.

Les *matières albuminoïdes* sont dites *coagulables*, lorsqu'elles possèdent la propriété de passer de l'état soluble à l'état insoluble sous l'influence d'un ferment ou sous l'action de la chaleur.

Les *nucléoalbumines* contiennent du phosphore et sont nettement acides; elles colorent le tournesol en rouge ; elles sont, elles-mêmes, difficilement solubles dans l'eau, par contre très facilement lorsqu'elles sont à l'état de sels alcalins ou ammoniacaux. Les solutions de leurs sels ne sont pas coagulables ; elles ne subissent aucun changement par l'ébullition.

Nous avons déjà parlé plus haut des *produits de transformation des matières albuminoïdes* mentionnés sous II*a*).

Toutes les matières protéiques donnent, par hydrolyse modérée, des produits qui possèdent encore le caractère général des matières albuminoïdes, c'est-à dire qui sont insolubles dans l'alcool et donnent aussi, en dehors de la réaction xanthoprotéique, la réaction du biuret. Ces combinaisons (mentionnées sous II*b*) portent le nom d'*albumoses* ou *peptones*. Elles prennent aussi naissance par l'action du suc gastrique sur les matières protéiques. Elles peuvent être considérées comme produits intermédiaires de l'hydrolyse totale.

243. Les *protéides* sont très voisines des albuminoïdes proprement dites; ce sont des combinaisons d'albumine avec d'autres composés organiques, en général assez compliqués. Elles sont, comme les matières albuminoïdes proprement dites, insolubles dans l'alcool ; elles sont presque toutes coagulables par l'alcool.

1. Les *nucléoprotéides* sont ainsi appelées, parce qu'elles forment les principaux constituants du noyau cellulaire. Ce sont des combinaisons de l'albumine avec l'acide phosphorique ou l'*acide nucléique*. Par acide nucléique, on entend un acide phosphorique qui a été partiellement saturé par des bases, telles que l'hypoxanthine, la guanine, la xanthine, etc. Par conséquent, la composition des nucléines diffère essentiellement de celle des matières albuminoïdes proprement dites; la teneur en carbone est d'environ 41 °/₀, la teneur en oxygène d'environ 31 °/₀ et la teneur en phosphore d'environ 5.7 °/₀.

Les nucléines ont un caractère fortement acide ; elles sont insolubles

dans l'eau, solubles dans les lessives alcalines, tout à fait insolubles dans les acides étendus. Elles donnent les réactions colorées des matières albuminoïdes.

2. Les *hémoglobines* sont des combinaisons de matières albuminoïdes et de matières colorantes à base de fer. L'hémoglobine est la matière colorante des globules rouges du sang ; elle se scinde facilement en albumine et *hématine*. Elle fixe dans les poumons l'oxygène de l'air respiré, en donnant de l'*oxyhémoglobine*, qui reperd facilement son oxygène et provoque ainsi le processus d'oxydation, qui a pour conséquence la formation de chaleur dans l'organisme animal. L'hémoglobine se combine aussi à l'oxyde de carbone en donnant de l'*hémoglobine oxycarbonée*, qui n'est plus susceptible de fixer de l'oxygène. C'est à cette formation que sont dus des empoisonnements provoqués par la respiration des émanations du charbon porté au rouge. Par l'action de l'acide acétique et du chlorure de sodium, l'oxyhémoglobine donne du chlorhydrate d'hématine, appelé *hémine*, qui cristallise en tables caractéristiques, rouge brun. Ces cristaux ont leur importance en médecine légale, dans l'analyse microscopique des taches de sang, même lorsqu'elles sont vieilles de quelques années.

3. Les *glycoprotéides* sont des combinaisons d'albumine et d'hydrates de carbone. Les *mucines* ou *matières muqueuses* font partie de ces corps. Elles possèdent, comme les nucléoalbumines, un caractère acide et sont insolubles dans l'eau pure, solubles quand le liquide est alcalinisé par une très petite quantité d'eau de chaux (ou d'alcali). La solution obtenue est neutre, a un aspect glaireux et ne se coagule pas à l'ébullition. Contrairement aux matières albuminoïdes proprement dites, ces solutions ne sont pas précipitées par l'acide azotique. Bouillies avec des acides ou des alcalis, elles donnent, d'une part, des syntonines ou des peptones, d'autre part des hydrates de carbone. Par suite de la présence d'hydrates de carbone, la teneur en azote est de beaucoup inférieure dans les mucines que dans les matières albuminoïdes proprement dites; elle n'est que de 11.7 — 12.3 %.

244. Les *albuminoïdes* sont caractérisés, à côté des matières albuminoïdes proprement dites, par certaines particularités. On ne les rencontre jamais à l'état de dissolution ; ils constituent la partie organique du squelette et de l'épiderme.

On distingue trois classes d'albuminoïdes : la *kératine*, l'*élastine* et le *collagène*.

1. La *Kératine* (matière cornée) est le principal constituant de l'épiderme, des cheveux, des ongles, des cornes et des plumes. Elle est surtout riche

en soufre (4—5 °/₀). Ses produits de décomposition ressemblent à ceux des matières albuminoïdes proprement dites. La kératine donne avec l'acide azotique la réaction xanthoprotéique ; de là vient la coloration jaune qui se fait sur notre peau, lorsqu'elle a été en contact avec de l'acide azotique.

2. L'*Élastine* forme le tissu élastique dans les muscles, tendons, etc., chez les animaux d'ordre supérieur. Ses produits de décomposition sont, au point de vue qualitatif, les mêmes que ceux des matières albuminoïdes vraies. L'élastine est tout à fait insoluble dans les acides et les alcalis étendus.

3. Les *Collagènes* sont les albuminoïdes les plus répandus dans notre organisme. Ils sont, entre autres, les principaux constituants des tissus conjonctifs, des tissus osseux et cartilagineux.

Ils diffèrent, sous bien des points de vue, des matières albuminoïdes proprement dites. Leur composition s'en éloigne par une plus forte teneur en azote (17.9 °/₀). Ils ne contiennent pas de noyaux aromatiques ; ils ne donnent pas de tyrosine par hydrolyse, mais comme principal produit de décomposition, du glycocolle ; à côté de cela, on rencontre la leucine, l'acide aspartique et l'acide glutamique.

Traité par l'eau bouillante, le collagène se transforme en *glutine* ou *colle*. Ses solutions ne sont pas précipitées par l'acide azotique ou les autres acides minéraux ; par contre, elles précipitent sous l'action d'une solution de sublimé additionnée d'acide chlorhydrique, ainsi que sous l'action du tanin. La colle d'os incolore et pure porte le nom de *gélatine*.

245. Dans les animaux d'ordre inférieur on a trouvé une série de substances qui se rapprochent dans leurs propriétés chimiques plus ou moins des collagènes ou aussi de l'élastine. Citons, parmi celles-ci, la *spongine*, le principal constituant des éponges ; elle est bien plus stable que le collagène vis-à-vis de la soude et de l'eau de baryte. Lorsqu'on hydrolyse complètement la spongine, par ébullition en présence d'acide sulfurique étendu, on obtient de la leucine et du glycocolle, mais pas de tyrosine ; il en résulte que la spongine est un collagène.

La soie brute se scinde, par ébullition prolongée dans l'eau, en *fibroïne*, qui n'est pas attaquée par l'eau, même à 200°, et en *sérizine* (*colle de soie*). Enfin, citons encore la *cornéine*, qui est la substance organique fondamentale des coraux. Par hydrolyse, elle fournit de la leucine et une substance aromatique de composition encore inconnue.

Constitution de la molécule d'albumine.

246. Les recherches effectuées dans le courant du siècle précédent, dans le but de connaître la constitution de la molécule d'albumine, ont montré que cette constitution devait être fort compliquée. Ceci a été reconnu grâce à la très grande diversité des produits de décomposition de l'albumine.

Par distillation sèche, on a obtenu une huile noire contenant toute une série de bases azotées ; il y avait, de plus, formation d'acide cyanhydrique, de H^2S, CO^2, H^2O, de benzène et de ses homologues et d'autres corps encore. Dans la putréfaction, il se forme, à côté de NH^3 et H^2S, des acides gras volatils (acide butyrique et valérianique), acides aminés (leucine, tyrosine), du scatol, de la ptomaïne, du crésol, etc. ; par fusion avec de la potasse, on obtient à peu près ces mêmes produits.

L'oxydation a été effectuée de différentes manières ; on isolait ainsi CNH, des nitriles, de l'acide benzoïque, etc., à côté de toute une série d'acides gras volatils.

Chaque nouvelle attaque donnait ainsi des produits de décomposition nouveaux. Mais, de cette facon, on n'arrivait pas à une conception de la constitution de la molécule d'albumine ; car ces essais d'attaques donnaient, comme produit principal, des corps amorphes, indéfinissables. Aussi y avait-il lieu de considérer l'expérience de Schutzemberger comme un grand progrès ; ce chimiste est arrivé à décomposer l'albumine en une série de substances cristallisées, en la chauffant pendant quelques heures avec de l'eau de baryte, en autoclave, à température élevée (200°). Le poids des produits de décomposition (après élimination de la baryte) dépassait celui de la matière initiale, ce qui ne pouvait provenir que de la fixation d'eau ; autrement dit, l'action de l'eau de baryte avait comme effet d'hydrolyser l'albumine en donnant des dérivés cristallisés.

Mais il n'arriva pas à faire une séparation complète de ce mélange extrêmement compliqué ; il ne put isoler que quelques corps difficilement solubles, tels que la leucine et la tyrosine. Toutefois, grâce aux analyses et aux propriétés de ce mélange, on a pu démontrer avec certitude qu'on avait affaire à un mélange d'acides aminés. Comme résultat principal des brillantes recherches de Schutzemberger, qui se trouvent corroborées par des centaines d'analyses, on peut admettre que les matières qui composent la molécule d'albumine sont des acides aminés, de même que les monoses peuvent être considérées comme les matières composant les polyoses (**206**). Les produits de décomposition obtenus précédemment peuvent être considérés comme produits de décomposition des acides aminés.

247. Pour approfondir la connaissance de la molécule d'albumine, il était nécessaire de savoir, non seulement quels acides aminés, mais aussi quelle quantité des divers acides aminés prenait naissance en partant d'une espèce d'albumine déterminée. Il fallait, pour cela, décomposer le mélange confus des acides aminés en chacun de ses composants. Émile Fischer y est arrivé ; la cristallisation fractionnée n'ayant pas conduit Schutzemberger au but, Fischer a transformé les acides aminés en leurs éthers-sels, d'après la méthode indiquée au § **237**, et a pu ainsi, par distillation fractionnée dans le vide, séparer ce mélange d'éthers-sels, du moins en gros. Grâce à ces recherches remarquables, on a appris à connaître les produits de décomposition suivants, que l'on peut obtenir par hydrolyse des matières albuminoïdes :

1° Acides monoaminés monobasiques: *glycocolle*, *alanine*, *acide α-aminovalérianique*, *leucine* (**238**), *phénylalanine* ;

2° Acides monoaminés bibasiques : *acide aspartique*, *acide glutamique* (acide aminoglutarique) ;

3° Acides diaminés : *ornithine*, *lysine* (**238**) ; on peut aussi compter l'*arginine* dans ce groupe ; elle s'obtient par addition de cyanamide à l'ornithine (**265**) ;

4° Acides aminés hydroxylés. Parmi ceux-ci, on connaissait déjà depuis longtemps la *tyrosine* (**342**) ; plus tard, on découvrit la *sérine*, $CH^2OH.CHNH^2.CO^2H$, qui se prépare synthétiquement au moyen de l'aldéhyde glycolique :

$$CH^2OH.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} \longrightarrow CH^2OH.CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix} ; + NH^3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH^2OH.CHNH^2.CO^2H \ (\mathbf{238}\cdot 3),$$

d'où résulte sa structure ; celle-ci s'est trouvée confirmée aussi par le fait, qu'on est arrivé à la réduire en alanine-α. Il faut encore citer ici un corps complexe, $C^{12}H^{26}O^5N^5$, l'*acide diaminotrioxydodécanique*, qui est un produit de décomposition de la caséine ;

5° Dérivés contenant une chaîne fermée azotée ; à ce groupe appartient l'*acide α-pyrrolidinecarbonique* (*proline*) et l'*acide oxypyrrolidine-α-carbonique* (*oxyproline*). Le *tryptophane*, $C^{11}H^{12}O^2N^2$, contient aussi une pareille chaîne ; il constitue la partie de l'albumine, qui, par sa décomposition, communique aux fèces humaines leur odeur caractéristique. Ce composé

est caractérisé par le fait, qu'il donne avec l'eau de brome un précipité ou une coloration violette. L'*histidine*, $C^6H^9O^2N^3$, (point de fusion 285°) a un anneau à deux atomes d'azote ;

6° La *cystine*, $C^6H^{12}O^4N^2S^2$, est le seul composé sulfuré des protéines que nous connaissions. Cette substance a déjà été trouvée au début du siècle précédent comme matière principale de certains calculs urinaires. Elle possède la constitution suivante :

$$CO^2H.CHNH^2.CH^2S — SCH^2.CHNH^2.CO^2H ;$$

par réduction, elle se transforme en *cystéine*, $CO^2H.CHNH^2.CH^2SH$, qui redonne de la cystine par oxydation à l'air. La structure de la cystéine résulte de sa formation à partir de la benzoylsérine (benzoyle combiné à N) par fusion avec P^2S^5 ; le groupe CH^2OH se trouve ainsi transformé en CH^2SH. Par élimination de benzoyle, on obtient alors la cystéine.

Ajoutons encore que l'hydrolyse s'effectue par ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré ou de l'acide sulfurique à 25 °/₀ ; récemment, on a constaté que l'hydrolyse s'effectuait encore plus facilement au moyen de l'acide fluorhydrique.

Disons seulement quelques mots du dosage quantitatif des produits de décomposition de l'albumine, dosage qui a pu être effectué au moyen de la méthode d'éthérification de Fischer ; il faut cependant remarquer que dans la plupart des cas on n'a pu obtenir plus de 70 °/₀ d'albumine (souvent même bien moins) sous forme de combinaisons déterminées ; le résidu appréciable ne put être dosé plus loin, par suite des difficultés considérables que présentent ces recherches.

On peut dire de quelques matières albuminoïdes qu'elles possèdent une constitution relativement simple, parce que leurs produits de dédoublement se composent presque uniquement d'un acide aminé. Parmi ces corps, il faut compter la salmine et la clupéine, substances qu'on a extraites des testicules de saumons et de harengs et qui fournissent 84,3 et 82,2 °/₀ d'arginine. Mais, dans la plupart des cas, les matières albuminoïdes donnent toute une série d'acides aminés, toutefois en quantité très différente pour chacun des composés. La leucine prédomine presque toujours ; ainsi, par exemple, dans l'hémoglobine, la kératine et l'élastine ; dans la fibroïne seulement et dans la colle, on en trouve moins ; par contre, celles-ci contiennent du glycocolle en grande quantité. Parmi les acides aminés bibasiques, on trouve l'asparagine, le plus souvent en petite quantité ; dans la caséine, on rencontre la glutamine en quantité considérable. La tyrosine est un des principaux produits de décomposition de la fibroïne, à côté de

l'alanine et du glycocolle. La cystine constitue une des matières les plus importantes de la kératine ; on peut en extraire une quantité de 8 °/₀ des poils de vache. Nous donnons dans le tableau ci-dessous un aperçu de la composition de quelques albuminoïdes ; les nombres indiquent le pourcentage :

	Hémoglobine	Caséine	Colle	Kératine de la corne	Fibroïne de la soie
Glycocolle.	0	0	16.5	4.7	grande quantité
Alanine.	4	0.9	0.8	—	21
Leucine.	27.8	10.5	2.1	7.1	1.5
Acide aspartique. . .	4.3	1.2	0.6	—	—
Acide glutamique . .	1.7	10.7	0.9	3.7	—
Arginine	5.2	4.8	7.6	—	1
Histidine	10.5	2.6	0.4	—	—
Tyrosine	1.3	4.5	—	3.2	10
Proline.	2.3	3.2	5.2	3.4	—
Cystine.	0.3	0.1	—	8	—

Les recherches d'Abderalden ont établi que l'organisme animal était capable de synthétiser de l'albumine au moyen d'un mélange d'acides aminés convenablement proportionné ; des animaux nourris par un pareil mélange ont conservé toute leur vitalité.

248. Une fois renseigné sur la constitution de la molécule d'albumine, E. Fischer s'est attaché à la solution du problème qui a toujours passé pour être un des plus importants qu'ait à résoudre la chimie organique, c'est-à-dire la synthèse des matières albuminoïdes.

Il y a déjà longtemps qu'on soupçonnait que les acides aminés devaient être accouplés dans le genre des amides, comme dans la glycylglycine, $NH^2CH^2.CO—NHCH^2.CO^2H$, dans laquelle une des molécules de glycocolle s'enchaîne dans le groupe carboxyle de l'autre, de la même façon que dans le cas des amides acides : on en a acquis la certitude grâce aux recherches de E. Fischer. Celui-ci est arrivé à accoupler différents radicaux d'acides aminés de la manière indiquée ci-dessus, et à préparer ainsi des composés auxquels il a donné le nom de *polypeptides* et qui possèdent beaucoup d'analogie avec les peptones naturelles. D'après leur mode de formation, ils doivent posséder la constitution indiquée ci-dessus.

Une description détaillée de ces méthodes synthétiques nous conduirait trop loin ; toutefois, nous en mentionnerons quelques-unes très brièvement. Lorsqu'on chauffe les éthers-sels des acides aminés, ils se transforment en

anhydrides avec perte de deux molécules d'alcool, dans certains cas déjà à température ordinaire :

$$2\,NH^2.CH^2.CO^2C^2H^5 = 2\,C^2H^5OH + \begin{matrix} CO.CH \\ NH \qquad NH. \\ CH^2.CO \end{matrix}$$

éther-sel du glycocolle. — dicétopipérazine ou anhydride du glycocolle.

Sous l'action des lessives étendues, cet anhydride fixe 1 mol. H^2O et donne une dipeptide :

$$\begin{matrix} CO.CH^2 \\ NH \qquad NH \\ CH^2.CO \end{matrix} + H^2O = NH^2CH^2.CO.NHCH^2.CO^2H.$$

glycylglycine.

Lorsqu'on traite une dipeptide, dissoute dans le chlorure d'acétyle, par PCl^5, le carboxyle se change en COCl et ce chlorure d'acide peut à son tour être introduit dans d'autres acides aminés :

$$NH^2CH^2.CO.NHCH^2.COCl + H^2NCH^2.CO^2C^2H^5$$
$$= HCl + NH^2.CH^2.CO.NHCH^2CO.NHCH^2.CO^2C^2H^5.$$

Ce composé donne, par saponification, une tripeptide et ainsi de suite.

L'analogie de ces polypeptides, surtout des tétrapeptides jusqu'aux octapeptides, avec les peptones naturelles ressort de l'aperçu suivant des propriétés communes : elles sont, pour la plupart, facilement solubles dans l'eau, par contre insolubles dans l'alcool; celles qui sont difficilement solubles dans l'eau, se dissolvent facilement dans les acides ainsi que dans les bases. Elles fondent, en général, seulement au-dessus de 200° avec décomposition; elles ont une saveur amère et fade; l'acide phospho-tungstique les précipite ; elles donnent la réaction du biuret, les polypeptides d'autant plus nettement que leur chaîne est longue. Bouillies pendant cinq heures avec de l'acide chlorhydrique concentré, elles sont complètement hydrolysées ; elles sont stables vis-à-vis des alcalis à température ordinaire, elles sont hydrolysées par le suc du pancréas.

La polypeptide la plus élevée qui ait été préparée jusqu'à présent, contient 18 radicaux d'acides aminés, à savoir 15 radicaux de glycocolle et 3 de leucine. Elle donne toutes les réactions dont nous venons de parler, et si on l'avait rencontrée d'abord dans la nature, on n'aurait pas hésité à la considérer comme une protéine.

Le poids moléculaire de cette octadécapeptide est de 1213 et dépasse

celui des graisses ; ainsi, celui de la tristéarine, par exemple, n'est que de 891. Aussi passe-t-elle pour un des systèmes les plus compliqués qu'on ait pu préparer jusqu'à présent par synthèse, tout en en connaissant la constitution. Les protéides naturelles sont probablement des mélanges de diverses polypeptides qu'on n'est pas encore arrivé à séparer.

La décomposition progressive de la fibroïne a démontré également que dans les matières albuminoïdes les acides aminés sont combinés dans le genre des amides. Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique concentré sur de la fibroïne, il se forme de la sericoïne qui se transforme, par ébullition avec cet acide, en une peptone. Au moyen du suc de pancréas, on a pu scinder cette peptone en tyrosine et une nouvelle peptone, qui donnait encore la réaction du biuret. Mais en chauffant cette seconde peptone en présence d'eau de baryte, cette réaction disparaissait et, entre les produits de décomposition ainsi formés, se trouvait une dipeptide, la glycylalanine.

L'organisme animal est susceptible de fournir de l'albumine par synthèse, en partant d'un mélange d'acides aminés constitués en proportions exactes ; ainsi, un pareil mélange suffit à l'entretien de certains animaux.

De toutes façons, cette synthèse d'albumine doit suivre une marche tout à fait différente à celle effectuée au laboratoire d'après les procédés indiqués plus haut. D'ailleurs, en général, ceci est le cas des produits naturels préparés synthétiquement. Les plantes fournissent du glucose au moyen de l'anhydride carbonique et de l'eau ; en présence d'ammoniaque elles fournissent en plus des albumines et des alcaloïdes. En dehors des albumines, le corps animal produit aussi des graisses par synthèse. On connaît encore très peu le mécanisme de toutes les réactions qui s'effectuent à température ordinaire et sans l'aide des acides concentrés, de PCl^5, etc. que l'on emploie dans les synthèses artificielles.

249. Nous ne possédons pas de données certaines relatives au poids moléculaire des matières albuminoïdes ; toutefois, on a trouvé qu'il devait être très élevé. On a essayé de le déterminer par voie cryoscopique ; mais on n'a observé que des abaissements de point de congélation très insignifiants. Pour déterminer le poids moléculaire dans ce cas il vaut mieux mesurer la pression osmotique de ces solutions ; car — un simple calcul le démontre facilement (1) — un abaissement du point de congélation de

(1) Dans le cas de l'eau AM étant = 19 (§ **12**), une solution a 1 0/0 d'un composé ayant un poids moléculaire 19000 (M) produira un abaissement de point de congélation $\frac{19}{19000} =$ 0°.001.

Si l'on dissout 1 mol. (donc 19000 gr.) de ce composé dans 22.4 l. d'eau, la pression osmotique de cette solution (à 0°) sera de 760 mm. de mercure (« Chimie Inorganique » **34** et **42**). Cette solution contient 848.2 gr. par litre. Une solution contenant 10 gr. par l (donc à 1 0/0) aura par conséquent une pression osmotique de $760 \times \frac{10}{848.2} =$ environ 9 mm.

0°,001 correspond encore à une pression osmotique d'environ 9 mm. de mercure (= 125 mm. d'eau).

Dans le cas d'une solution de blanc d'œuf de poule, contenant 12.5 gr par litre, on a trouvé une pression osmotique de 28 mm. Hg ; pour une solution de gélatine de même concentration 6 mm, ce qui correspond à un poids moléculaire de 11000 et 3600.

La quantité de soufre contenue dans les matières albuminoïdes donne aussi quelques indications. Elle est pour quelques espèces d'albumine d'environ 1 0/0. Étant donné que la molécule d'albumine ne peut contenir moins de 1 atome de soufre = 32 parties en poids, une teneur de 1 0/0 ferait conclure à un poids moléculaire = 3200, si vraiment il n'existe que 1 atome S dans la molécule. De la même manière, il résulterait de la quantité de fer contenue dans l'hémoglobine, que celle-ci a un poids moléculaire d'environ 12.500 : et d'autres données encore permettent de supposer que le poids moléculaire d'un grand nombre de matières albuminoïdes doit être voisin de 10.000.

Grâce aux connaissances désormais acquises relativement à la constitution de la molécule d'albumine, on peut prévoir théoriquement une variété, pour ainsi dire illimitée, de matières albuminoïdes, rien qu'en tenant compte des différences d'espèce et de nombre des acides aminés qui les constituent.

En effet, supposons qu'une molécule d'albumine soit constituée par 20 radicaux d'acides aminés, tous différents les uns des autres. Étant donné la grande ressemblance des polypeptides supérieures avec les protéines naturelles, il est probable que ces dernières ne contiennent pas de chaînes beaucoup plus longues que de 20 acides aminés. On pourrait alors représenter cette molécule par :

$$A_{20} . A_{19} . A_{18} \ldots\ldots A_2 . A_1,$$

A représentant les radicaux des acides aminés. Si l'on change l'ordre de ces radicaux, tout autre groupement représentera un nouvel isomère. Il résulte de la loi de permutation que

$$20! = 20 \times 19 \times 18 \times \ldots\ldots \times 3 \times 2 \times 1 = \text{environ } 2.3 \times 10^{18}.$$

c'est-à-dire que 2.3 trillions de groupements, par conséquent d'isomères, sont possibles. Or, d'autres raisons viennent encore s'ajouter, qui feront augmenter prodigieusement ce nombre. D'abord des raisons d'ordre stéréochimique. Un certain nombre d'acides aminés contiennent des atomes C asymétriques ; s'il y en a n dans la molécule d'albumine, le nombre des

stéréoisomères sera de 2^n. Si, dans l'exemple ci-dessus, n était $= 10$, chacun de ces 2.3 trillions de corps pourrait exister encore sous $2^{10} = 1024$ formes optiquement isomères. Deuxièmement, le groupe — CO.NH — peut exister sous cette forme ou sous sa forme tautomère — C(OH) : N —. Le nombre d'isomères est donc, pour ainsi dire, illimité. Il est si grand, que l'on conçoit la possibilité que tout être vivant (qui est différent de tout autre être) possède son albumine individuelle, et que l'innombrable variété de formes que présente la nature organiqne, pourrait être fondée, en partie, sur les isoméries des molécules d'albumine.

Combinaisons du cyanogène.

Cyanogène, C^2N^2.

250. On peut obtenir ce gaz en chauffant le cyanure de mercure, $Hg(CN)^2$, qui est ainsi décomposé en mercure et en cyanogène. Dans cette réaction, il se forme, comme produit secondaire, une modification polymérique du cyanogène, une poudre brune et amorphe, appelée *paracyanogène* $(CN)x$, qui se transforme, à très haute température, sans fondre auparavant, en cyanogène. Il existe une meilleure préparation, qui consiste à verser une solution de cyanure de potassium dans une solution de sulfate de cuivre. Le cyanure cuivrique, qui devrait se former tout d'abord, se décompose aussitôt en cyanure cuivreux et cyanogène :

$$4\,CNK + 2\,SO^4Cu = 2\,SO^4K^2 + (CN)^2Cu^2 + (CN)^2,$$

réaction tout à fait analogue à l'action de l'iodure de potassium sur une solution de sulfate de cuivre, réaction dans laquelle il se fait de l'iodure cuivreux et de l'iode libre.

Le cyanogène est en rapport étroit avec l'acide oxalique. Ainsi, il prend naissance, lorsqu'on chauffe de l'oxalate d'ammonium en présence d'un déshydratant (P^2O^5); inversement, le cyanogène, dissous dans l'acide chlorhydrique, fixe 4 mol. d'eau et se transforme en oxalate d'ammonium (**162**). Grâce à ces réactions, le cyanogène peut être considéré comme le nitrile de l'acide oxalique ; sa constitution est par conséquent : $N \equiv C - C \equiv N$.

Il présente une certaine analogie avec les halogènes, analogie qui apparaît déjà dans le mode de formation indiqué en second lieu. Cette analogie est établie aussi par les faits suivants : comme dans un courant de chlore, le potassium peut aussi brûler dans une atmosphère de gaz cyanogène. Dans ces conditions, il se forme CNK. Lorsqu'on fait passer un courant de

cyanogène dans de la potasse caustique, on obtient du cyanure de potassium, CNK, et du cyanate de potassium, CNOK ; leur formation est analogue à celle de KCl et ClOK, qu'on obtient en faisant passer un courant de chlore dans de la potasse caustique. Le cyanogène est aussi réduit par l'acide sulfureux, bien que très lentement, en acide cyanhydrique, de la même façon que les halogènes en acides halogénés. Toutefois cette dernière réaction est instantanée. Le cyanure d'argent est caséeux, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, soluble dans l'ammoniaque, tout comme le chlorure d'argent.

Le cyanogène est un gaz incolore, à odeur piquante ; liquide, il bout à — 20.7°. Ce liquide se fige à — 34.6°. Sa température critique est de 128.3°, sa pression critique à 59.6 atmosphères. Ce n'est qu'au rouge qu'il se décompose lentement en ses éléments. Il se dissout dans l'eau ; sa solution aqueuse donne, après un certain temps, un dépôt floconneux brun, amorphe, qu'on appelle *acide azulmique*. Le cyanogène brûle avec une flamme pourpre.

Acide cyanhydrique, CNH.

251. On obtient l'acide cyanhydrique en faisant passer un mélange d'azote et d'hydrogène sur du charbon au rouge. Pour cette raison il se trouve en petite quantité dans le gaz d'éclairage. Il s'établit alors un équilibre, qui est situé à 4.7 0/0 HCN, à la pression atmosphérique et à 2148°. En faisant éclater l'étincelle d'induction dans un mélange d'acétylène et d'azote, on obtient de l'acide cyanhydrique ; l'acétylène pouvant être obtenu en partant de ses éléments (**131**), on possède ainsi un moyen de préparation de l'acide cyanhydrique à partir de ses éléments. Généralement, l'acide cyanhydrique se prépare en chauffant du ferrocyanure de potassium (**252**) en présence d'acide sulfurique étendu. La distillation consiste en une solution aqueuse, qui donne, par distillation fractionnée, de l'acide cyanhydrique anhydre. Ce dernier est un liquide incolore, d'une odeur rappelant les amandes amères ; son point d'ébullition est de 26° ; point de fusion — 14°. Son poids spécifique est de 0.697 à 18°.

A l'état de pureté, l'acide cyanhydrique peut se conserver ; sa solution aqueuse se décompose peu à peu avec dépôt de masses brunes, amorphes, insolubles ; la solution contient alors, entre autres, du formiate d'ammonium.

L'acide cyanhydrique est, comme la plupart des combinaisons du cyanogène, un poison très dangereux. Comme contrepoison, on fait respirer un mélange d'air et de chlore ou on emploie encore l'eau oxygénée. Dans ce cas, comme dans celui des combinaisons du mercure (*Chimie Inorganique*, 275), les propriétés vénéneuses sont fort probablement en rapport avec l'ioni-

sation. Ce sont les ions de cyanogène, qui possèdent les effets vénéneux. Car le ferrocyanure de potassium, dont la solution aqueuse ne contient pas d'ions de cyanogène, est absolument inoffensif.

L'acide cyanhydrique doit être considéré comme le nitrile de l'acide formique : $H.COOH \rightarrow H.CN$. On arrive à cette conception de la façon suivante : lorsqu'on distille le formiate d'ammonium en présence d'anhydride phosphorique, il se forme de l'acide cyanhydrique ; inversement, celui-ci se transforme, ainsi que nous venons de le dire, par fixation d'eau, en formiate d'ammonium. De plus, la formule $H-C\equiv N$ est corroborée par la formation d'acide cyanhydrique à partir du chloroforme, $H-C\equiv Cl^3$, formation qui consiste à chauffer ce dernier avec de l'ammoniaque en solution alcoolique et une petite quantité de potasse. Par réduction, on obtient de la méthylamine :

$$H-C\equiv N + 4H = H^3C.NH^2.$$

L'acide cyanhydrique est un des acides les plus faibles ; sa solution aqueuse ne possède qu'une conductibilité électrique très faible.

On le trouve dans quelques plantes en quantité considérable à l'état libre ; dans les feuilles de pangium edule, par exemple, jusqu'à 0.36 0/0. Il peut être extrait de l'*amygdaline*, $C^{20}N^{27}O^{11}N$, qui est contenue, à l'état de glycoside, dans les amandes amères et dans les feuilles du laurier-cerise. Lorsqu'on abandonne ces parties végétales dans l'eau, l'amygdaline est scindée en benzaldéhyde, acide cyanhydrique et glucose, sous l'influence d'une enzyme (**218**) qui s'y trouve également et porte le nom d'*émulsine :*

$$C^{20}H^{27}O^{11}N + 2H^2O = \underset{\text{benzaldéhyde.}}{C^7H^6O} + HCN + 2C^6H^{12}O^6.$$

Si, à la place d'émulsine, on emploie de la maltase de levure, il ne se forme qu'une molécule de glucose ; on obtient un composé $C^{14}H^{17}O^6N$, qui a reçu le nom de *nitrilglycoside phénylglycolique.*

Sels de l'acide cyanhydrique.

252. Les sels alcalins de l'acide cyanhydrique se préparent industriellement surtout pour l'extraction de l'or et de l'argent des minerais (*Chimie Inorganique*, 245 et 248). Leur préparation s'effectue actuellement par trois méthodes. L'une d'elles, celle en partant du gaz d'éclairage brut, a été décrite dans la partie inorganique (**307**). Une seconde méthode consiste à chauffer du charbon de bois avec du sodium métallique dans un courant de gaz ammoniac, à environ 600°. Il se forme d'abord de la cyanamide de sodium qui, à température plus élevée, fixe encore un atome de carbone :

$$2NH^3 + 2Na + C = Na^2CN^2 + 3H^2 ; \quad Na^2CN^2 + C = 2NaCN.$$

Dans la troisième méthode, on évapore de la vinasse (**47**) et distille le résidu à sec. Il se dégage un mélange gazeux, contenant de l'acide cyanhydrique; on en retire l'acide au moyen d'une lessive caustique.

La nitrure de magnésium se transforme également avec grande facilité et un bon rendement en cyanure de potassium; pour cela on le chauffe en présence d'un carbonate alcalin et de charbon :

$$Mg^3N^2 + Na^2CO^3 + C = 2NaCN + 3MgO.$$

On peut éviter d'isoler le nitrure, en faisant agir de l'azote, à température élevée, sur un mélange de poudre de magnésium, de carbonate de soude et de charbon :

$$3Mg + Na^2CO^3 + C + N^2 = 2NaCN + 3MgO.$$

Quand on chauffe du carbure de baryum dans de l'azote, il se forme du cyanure de baryum :

$$BaC^2 + N^2 = Ba(CN)^2.$$

On possède ainsi une méthode de préparation des dérivés du cyanogène au moyen de l'azote de l'air. Le groupe CN est souvent représenté par le signe Cy.

Le cyanure de potassium s'obtient par calcination du ferrocyanure de potassium :

$$FeCy^6K^4 = 4CyK + Fe + 2C + N^2.$$

Il se dissout très facilement dans l'eau, difficilement dans l'alcool absolu : il est fusible sans décomposition. Toutefois, la solution aqueuse n'est pas stable ; le cyanure de potassium fixe deux molécules d'eau, lentement à température ordinaire, rapidement à l'ébullition, et se transforme, avec dégagement d'ammoniaque, en formiate de potassium :

$$CNK + 2H^2O = HCO^2K + NH^3.$$

Le cyanure de potassium est décomposé aussi par l'acide carbonique de l'air ; dans ces conditions, il se forme du carbonate de potassium et de l'acide cyanhydrique libre ; c'est pourquoi le cyanure de potassium a toujours une odeur d'acide cyanhydrique. Le sel du commerce contient presque toujours un peu de carbonate alcalin.

La solution aqueuse du cyanure de potassium est fortement alcaline, ce qui provient de l'hydrolyse partielle du sel en acide cyanhydrique et potasse. L'exactitude de cette hypothèse ressort, par exemple, du fait qu'on peut saponifier des éthers-sels au moyen d'une solution de cyanure de potassium ; on peut ainsi déterminer la valeur de la scission hydrolytique de ce sel.

Le ferrocyanure de potassium ou prussiate jaune, $FeCy^6K^4 + 3H^2O$, cristallise en grands cristaux d'un jaune soufre; une faible chaleur lui fait perdre ses 3 molécules d'eau de cristallisation; il se présente alors sous forme d'une poudre blanche. Il n'est pas vénéneux. Nous avons déjà dit au § **251** que lorsqu'on chauffe le ferrocyanure de potassium avec de l'acide sulfurique *étendu*, il se formait de l'acide cyanhydrique. Si l'on chauffe avec de l'acide sulfurique *concentré*, on obtient, par contre, de l'oxyde de carbone. L'acide cyanhydrique d'abord formé fixe deux molécules d'eau sous l'influence de l'acide sulfurique et donne de l'acide formique et de l'ammoniaque; l'acide formique est ensuite décomposé par l'acide sulfurique concentré en oxyde de carbone et eau. Cette réaction est utilisée comme mode de préparation de l'oxyde de carbone.

Acide cyanique.

253. L'*acide cyanique*, HCNO, s'obtient en chauffant un composé polymérique, l'*acide cyanurique*, $C^3H^3O^3N^3$ (**256**), et en condensant dans un mélange réfrigérant les vapeurs formées. Il est stable au-dessous de 0° et forme un liquide incolore; lorsqu'on sort celui-ci du mélange réfrigérant, c'est-à-dire qu'on élève la température au-dessus de 0°, il entre en ébullition violente et se transforme en un polymère blanc, amorphe, la *cyamélide*, qui possède aussi la grandeur moléculaire $C^3H^3O^3N^3$ (voir au § **256** sa structure probable). Une solution aqueuse d'acide cyanique se transforme rapidement, au-dessus de 0°, en acide carbonique et ammoniaque :

$$HCNO + H^2O = H^3N + CO^2.$$

Voici quelques remarques relatives aux conditions d'existence de l'acide cyanique, de l'acide cyanurique et de la cyamélide : la cyamélide est la forme stable à température ordinaire. En refroidissant la vapeur d'acide cyanurique, on peut obtenir, au-dessous de 0°, l'acide cyanique à l'état liquide; ceci correspond tout à fait à la propriété de la vapeur de phosphore de se condenser, à température ordinaire, en phosphore jaune instable au lieu d'en phosphore rouge stable. Dans les deux cas, c'est la faible vitesse de transformation à la température en question, qui rend possible l'existence de la modification instable. Lorsque cette vitesse s'accroît pour l'acide cyanique au-dessus de 0°, il se forme de la cyamélide stable; cette réaction est encore accélérée par son propre dégagement de chaleur. Au-dessus de 150°, la cyamélide se transforme en acide cyanurique; ces corps sont séparés par un point de transition, dont la position ne peut être déterminée avec exactitude, par suite de la lenteur excessive de la réaction. Pour cette raison, la retransformation de l'acide cyanurique en cyamélide n'a pu être effectuée; malgré sa forme instable, l'acide cyanurique peut se conserver indéfiniment à température ordinaire; il est, à ce point de vue, comparable au gaz fulminant (*Chimie Inorganique*, 13).

La structure de l'acide cyanique est inconnue; toutefois, on connaît deux séries de dérivés que l'on déduit de l'*acide cyanique normal*, $C\equiv N\begin{matrix}OH\\ \diagup\end{matrix}$, et de l'*acide isocyanique*, $C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown O\end{matrix}$.

Le *chlorure de cyanogène*, ClCN, peut être considéré comme le chlorure de l'acide cyanique normal. C'est un liquide très vénéneux, bouillant à + 14,5°. On peut préparer ce composé en traitant l'acide cyanhydrique par le chlore; il se polymérise facilement en chlorure cyanurique, $C^3N^3Cl^3$. Lorsqu'on le traite par la potasse, il se forme du chlorure et du cyanate de potassium :

$$CNCl + 2KOH = CNOK + KCl + H^2O.$$

Les *éthers-sels de l'acide cyanique normal* n'ont pu être obtenus à l'état de pureté. Toutefois, ils se forment très probablement, lorsqu'on traite le chlorure de cyanogène par l'alcoolate de sodium; car, une fois les produits de cette réaction obtenus, on peut facilement en retirer le composé polymérique, l'*éther cyanurique* $(CNOC^2H^5)^3$ (**256**). Par contre, les *éthers-sels de l'acide isocyanique* sont bien connus. On les prépare en faisant agir un alcoyl-halogène sur du cyanate d'argent :

$$CO.NAg + IC^2H^5 = CO.NC^2H^5 + AgI.$$

On les prépare très aisément en chauffant les azides acides, dissous dans le benzène ou l'amyléthène :

$$R.CON^3 = N^2 + R.CO.N \qquad \text{Transposition en RN : CO}$$
azide acide.

Ces éthers-sels sont des liquides à odeur extrêmement forte, suffocante. Eux aussi se polymérisent facilement, en donnant des *éthers isocyaniques* $(CON.C^2H^5)^3$.

La constitution des éthers isocyaniques se déduit du dédoublement qu'ils subissent sous l'action de l'eau. Dans ces conditions, il se forme de l'anhydride carbonique et une amine; par exemple :

$$CO.NCH^3 + H^2O = CO^2 + NH^2CH^3.$$

Grâce à cette réaction, Wurtz est arrivé le premier à obtenir des amines primaires pures, c'est-à-dire exemptes d'amines secondaires et tertiaires.

Les amides acides, traitées par le brome et la potasse, donnent des amines primaires. Cette transformation s'effectue encore plus facilement, lorsqu'on

distille les amides acides en présence de chlorure de chaux et d'eau de chaux. Le mécanisme de cette réaction doit être représenté de la façon suivante : le premier produit qui prend naissance est une amide contenant un atome de brome fixé à l'azote : $R.CO.NH^2 \rightarrow R.CO.NHBr$; cette amide a pu être isolée. L'hydrogène de l'amide acide, qui était déjà remplaçable par des métaux sous l'influence du reste acide (**103**), l'est encore plus facilement sous l'influence de l'atome de brome. La potasse donne, par conséquent, un composé $R.C\leqslant^{OK}_{NBr}$ (voir § **306**), c'est-à-dire un corps qui est instable, il est vrai, mais qui, néanmoins, peut être isolé.

Or, cette bromamide de potassium subit facilement la transposition intramoléculaire suivante (analogue à celle Beckmann) :

$$\begin{array}{c} R.C.OK \\ \| \\ BrN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} Br.C.OK \\ \| \\ RN \end{array}.$$

Lorsque ce produit perd du bromure de potassium, il se forme un éther isocyanique $\begin{array}{c} C.O \\ \| \\ R.N \end{array}$, qui se scinde, sous l'action de l'eau présente, en CO^2 et une amine primaire.

Acide sulfocyanique ou thiocyanique, HCNS.

254. Les propriétés de cet acide rappellent en bien des points celles de l'acide cyanique; toutefois, il est bien plus stable vis-à-vis de l'eau. On en obtient une solution aqueuse en traitant le sulfocyanate de baryum par la quantité calculée d'acide sulfurique étendu. L'acide anhydre peut être obtenu par l'action de l'acide sulfurique concentré sur du sulfocyanate de potassium fortement refroidi et mélangé à de l'anhydride phosphorique (pour préserver de l'humidité); à 0°, il constitue une masse blanche, cristallisée; il fond à 5° environ; lorsqu'on le sort du mélange réfrigérant, il se transforme aussi (**253**) très rapidement en un polymère. Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu, l'acide sulfocyanique fixe une molécule d'eau et se décompose, dans ces conditions, tout comme l'acide cyanique :

$$HCNS + H^2O = H^3N + COS;$$

au lieu de CO^2, on obtient, dans ce cas, de l'*oxysulfure de carbone*, COS.

Le *sulfocyanate de potassium* prend naissance, lorsqu'on fait bouillir une solution de cyanure de potassium avec du soufre. Le *sulfocyanate d'argent*, AgCNS, se dépose à l'état de précipité blanc caséeux, lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une solution de sulfocyanate de potassium. Il est insoluble dans les acides minéraux étendus. — Le *sulfocyanure ferrique* a une couleur rouge sang; sa formation est un réactif très sensible des sels ferriques et sert d'indicateur dans le dosage volumétrique de l'argent d'après Volhard, dosage dans lequel l'argent est précipité par le sulfocyanate de

potassium. — Le *sulfocyanate de mercure* possède la particularité de foisonner très fortement lorsqu'on le chauffe (serpents de Pharaon).

Comme de l'acide cyanique, on peut déduire de l'acide thiocyanique, dont la structure n'est pas plus connue que celle de l'acide cyanique, deux séries d'éthers-sels, les éthers sulfocyaniques, $C{\equiv}N{-}S.R$, et les éthers isosulfocyaniques, $C{<}^{N.R}_{S}$. Les premiers prennent naissance par l'action d'un iodure alcoolique sur les sulfocyanates :

$$CN.S\boxed{K+I}C^2H^5 = CN.SC^2H^5 + KI.$$

Ce sont des liquides insolubles dans l'eau; ils possèdent une odeur d'ail. On peut démontrer, par oxydation aussi bien que par réduction, que dans ces composés l'alcoyle est réellement fixé au soufre. Par réduction, on obtient un mercaptan et de l'acide cyanhydrique (qui donne, par réduction prolongée, de la méthylamine) :

$$CN.S.C^2H^5 + 2H = CNH + HS.C^2H^5.$$

Par oxydation, on obtient des acides alcoylsulfoniques, par exemple $C^2H^5.SO^3H$ (**68**).

Il est un fait curieux, que lorsqu'on chauffe les éthers sulfocyaniques, ils se transforment en éthers isosulfocyaniques; le *sulfocyanure d'allyle*, $CN.S.C^3H^5$, par exemple, se comporte ainsi, déjà rien qu'en le distillant.

Les *éthers isosulfocyaniques* sont aussi désignés sous le nom d'*essences de moutarde*, d'après l'isosulfocyanate d'allyle qui possède l'odeur et la saveur particulière de la graine de moutarde. Il résulte des réactions suivantes que, dans ces composés, l'alcoyle est fixé à l'azote et qu'il faut, par conséquent, leur attribuer la constitution suivante : $C{<}^{N.R}_{S}$.

Sous l'action de l'acide sulfurique concentré, les essences de moutarde fixent de l'eau et donnent des amines primaires et de l'oxysulfure de carbone :

$$RN : CS + H^2O = RNH^2 + COS.$$

Par réduction, il se forme simultanément une amine primaire et du *trithiométhylène*, $(CH^2S)^3$, qui prend naissance par polymérisation du thiométhylène, CH^2S, d'abord formé (inconnu à l'état libre) :

$$RN : CS + 4H = R.NH^2 + CH^2S.$$

La *cyanamide*, $CN.NH^2$, se forme, entre autres, au moyen du chlorure

de cyanogène et de l'ammoniaque; c'est une masse incolore, cristalline, hygroscopique. Ses atomes d'hydrogène sont remplaçables par des atomes métalliques, par exemple par l'argent. Elle se polymérise facilement. La cyanamide d'argent est jaune et, chose curieuse, insoluble dans l'ammoniaque étendu, qui dissout la plupart des composés de l'argent.

Lorsqu'on calcine du carbure de calcium dans un courant d'azote, on obtient du cyanure de calcium :

$$CaC^2 + N^2 = CaCN^2 + C;$$

en ajoutant 10 0/0 de chlorure de calcium, la fixation d'azote se trouve très facilitée.

On peut encore préparer ce composé, en calcinant un mélange de chaux et de carbone dans une atmosphère d'azote. Le produit brut ainsi obtenu porte le nom de *chaux azotée* et est employé comme engrais artificiel, parce qu'il se décompose dans l'eau en carbonate de calcium et ammoniaque, lentement à la température ordinaire, rapidement en chauffant sous pression :

$$CaCN^2 + 3H^2O = CaCO^3 + 2NH^3.$$

Ce procédé constitue une préparation de NH^3 au moyen de l'azote de l'air. Pour la préparation de la cyanamide de sodium, voyez § **252**.

Acide fulminique.

255. Lorsqu'on fait agir l'un sur l'autre du mercure ou de l'argent, de l'acide azotique et de l'alcool en proportions déterminées, on obtient des sels de l'acide fulminique; le plus connu est le *fulminate de mercure*, $HgC^2N^2O^2$, qui sert à remplir les amorces.

Nous avons déjà dit (**227**) que l'on pouvait déterminer l'explosion du coton-poudre, en faisant éclater une petite quantité de fulminate de mercure. Il en est de même d'autres explosifs; pour cette raison, le fulminate de mercure joue un rôle important dans la technique des explosifs.

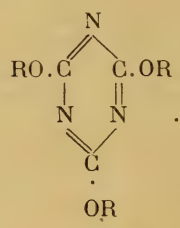
Le *fulminate d'argent*, Ag(CNO), détone encore plus violemment que le fulminate de mercure. On l'emploie pour les pois fulminants, etc. L'explosion de ces sels produit des effets extrêmement brisants; mais l'action est locale; c'est ainsi que Howard, qui a découvert le fulminate de mercure, est arrivé à déterminer l'explosion d'une petite quantité de cette substance dans un ballon, sans que celui-ci fût détruit; seule, la capsule qui contenait le fulminate de mercure fut déformée. L'acide fulminique lui-même est un composé volatil, très instable, dont l'odeur rappelle celle de l'acide cyanhydrique; il possède des propriétés très vénéneuses.

La constitution de l'acide fulminique est probablement C=N.OH (atome de carbone divalent); il se forme, du moins, un composé $CH^3.CO(CNO)$, lorsqu'on fait agir le chlorure d'acétyle sur le fulminate de mercure; d'autre

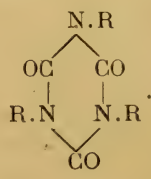
part, cet acide fixe de l'eau, lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique; il se forme ainsi de l'hydroxylamine et de l'acide formique. L'action du brome sur le fulminate de mercure conduit à un composé $Br^2.C^2N^2O^2$, auquel on peut attribuer la constitution suivante : $\begin{array}{c} Br.C=N-O \\ | \qquad\quad | \\ Br.C=N-O \end{array}$.

Acide cyanurique et acide isocyanurique.

256. Lorsqu'on chauffe à 220° du *ferricyanure de potassium* avec du brome, on obtient le *bromure de l'acide cyanurique*, $C^3N^3Br^3$; en chauffant celui-ci avec de l'eau, il se fait de l'acide cyanurique, $(CNOH)^3$, qui se prépare, généralement, en chauffant l'urée (**261**). On peut déduire de nouveau de cet acide deux séries différentes d'éthers-sels, les *éthers cyanuriques normaux* et les *éthers isocyanuriques*. Les premiers prennent naissance, lorsqu'on traite le chlorure (ou le bromure) de l'acide cyanurique par l'alcoolate de sodium. Dans ces composés, l'alcoyle se trouve fixé à l'oxygène; car, par saponification, ils donnent de l'alcool et de l'acide cyanurique. C'est pour cette raison qu'on assigne aux éthers-sels de l'acide cyanurique la constitution suivante :



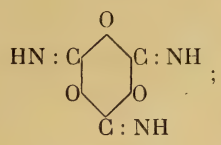
Les éthers isocyanuriques prennent naissance, lorsqu'on chauffe un iodure alcoolique avec le sel d'argent de l'acide cyanurique. Dans ces composés, l'alcoyle est fixé à l'azote; car l'ébullition avec les alcalis les scinde en amine primaire et acide carbonique. Ceci se trouve exprimé par la formule de constitution suivante :



Mais, si l'on fait agir un iodure alcoolique sur le sel d'argent, à température ordinaire, on obtient les éthers-sels O. Lorsqu'on chauffe ceux-ci, ils se transforment en éthers-sels N; ainsi s'explique que ces composés

s'alcoylent différemment, suivant que cette opération s'effectue à température ordinaire ou à température élevée. Voir plus loin § **312**.

La structure de la cyamélide s'exprime probablement par la formule suivante :



car ce composé est moins stable que l'acide cyanurique; ainsi, il se décompose, déjà rien que par ébullition prolongée dans l'eau, en acide carbonique et ammoniaque, de même qu'il est facile de scinder la paraldéhyde, qui contient un anneau carbone-oxygène semblable. La polymérisation de l'acide cyanique et de l'acétaldéhyde s'effectue aussi dans des conditions analogues. Cette formule explique également qu'il n'existe pas de sels de la cyamélide, sauf un sel de mercure; mais, dans ce cas, se trouve exprimée la propriété de ce métal de se combiner à l'azote.

Dérivés de l'acide carbonique.

257. L'acide carbonique, CO^3H^2, n'est pas connu à l'état libre; on admet qu'il se trouve dissous dans les solutions aqueuses d'anhydride carbonique; il se décompose très facilement en eau et en son anhydride CO^2 (anhydride carbonique). C'est un acide bibasique. L'étude de l'acide carbonique et de ses sels se fait en chimie inorganique; aussi nous bornerons-nous ici à décrire quelques-uns de ses dérivés organiques :

Phosgène, $COCl^2$.

258. Le phosgène prend naissance par addition de chlore à l'oxyde de carbone à température élevée. Il s'établit un équilibre :

$$CO + Cl^2 \rightleftharpoons COCl^2,$$

qui est situé à 503°, à une dissociation d'environ 67 0/0. Le nom de phosgène est dû à l'opinion erronée de J. Davy, qui croyait que cette combinaison ne se forme que sous l'action de la lumière solaire. C'est un gaz à odeur suffocante. Il se dissout facilement dans le benzène et dans l'éther de pétrole.

Sous l'influence des rayons ultraviolets, notamment ceux à courtes ondes, phosgène se scinde, déjà à température ordinaire, on oxyde de carbone et

chlore. Il faut, pour cela, procéder comme nous l'avons indiqué dans le tome de *Chimie Inorganique* (**79**). Mais CO et Cl^2 se combinent aussi sous l'action de ces rayons; il s'établit donc un équilibre.

Le phosgène peut être considéré comme chlorure de l'acide carbonique. Les faits suivants viennent corroborer cette hypothèse. Il réagit lentement sur l'eau avec formation d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique. Avec l'alcool, il se forme, à température ordinaire, d'abord de l'*éther chlorocarbonique :*

$$CO\begin{cases}\boxed{Cl \quad H}\,OC^2H^5\\ Cl\end{cases} + \quad = CO\begin{cases}OC^2H^5\\ Cl\end{cases} + HCl.$$

Si l'on prolonge l'action de l'alcool ou de l'alcoolate de sodium, on obtient des *éthers carboniques*, $CO(OC^2H^5)^2$.

Sous l'action de l'ammoniaque, les deux atomes de chlore sont remplacés par des groupes amino; il se forme, par conséquent, $CO(NH^2)^2$, l'amine de l'acide carbonique, appelée *urée*. Toutes ces transformations sont caractéristiques pour les chlorures d'acides.

Les *éthers chlorocarboniques* (désignés aussi sous le nom d'*éthers chloroformiques*) sont des liquides incolores, doués d'une odeur forte, bouillant sans décomposition. On les emploie pour l'introduction du groupe $—COOC^2H^5$ dans certaines combinaisons (**234**). Les éthers carboniques sont également liquides, mais possèdent une odeur éthérée et sont insolubles dans l'eau. Ils sont facilement saponifiables.

Sulfure de carbone, CS^2.

259. Ce composé peut être préparé par synthèse directe, en faisant passer des vapeurs de soufre sur du charbon au rouge. C'est ainsi qu'il se prépare industriellement. Le sulfure de carbone brut ainsi obtenu possède une odeur repoussante, qui disparaît par distillation sur des matières grasses. Lorsque le sulfure de carbone est purifié, il se présente sous forme d'un liquide très réfringent, presque incolore, à odeur éthérée, bouillant à 46° et se solidifiant à — 112°,1. Il est insoluble dans l'eau; son poids spécifique est de 1.262 à 20°. Il est très inflammable et dangereux à respirer; aussi faut-il être prudent dans le maniement de ce corps. Le sulfure de carbone constitue un moyen très pratique pour extraire la graisse des os, etc., ainsi que pour l'extraction des huiles; on l'emploie notamment pour extraire les huiles des graines, des olives, etc. Il sert aussi à la « vulcanisation » du caoutchouc.

Le sulfure de carbone est un composé stable, quoique endothermique

(Voir *Chimie Inorganique*, 119). Il supporte la chaleur; toutefois, on peut déterminer l'explosion de sa vapeur au moyen du fulminate de mercure. A température ordinaire, il est peu attaquable par les halogènes; mais en présence d'un corps servant de véhicule aux halogènes, le chlore ou le brome agissent de telle façon, qu'il se forme du tétrachlorure (ou -bromure) de carbone).

CS^2 est, comme CO^2, un anhydride d'acide ou un sulfure anhydre. Par addition de sulfures alcalins, on obtient les *trithiocarbonates*; par exemple :

$$BaS + CS^2 = BaCS^3$$

trithiocarbonate de baryum.

Le sel de baryum est jaune et difficilement soluble dans l'eau froide. L'*acide trithiocarbonique* libre, CS^3H^2, peut être mis en liberté de ses sels au moyen des acides étendus; on l'obtient à l'état d'huile décomposable. Son sel de potassium s'emploie contre le phylloxéra.

Par addition d'alcoolate de potassium au sulfure de carbone, on obtient le sel de potassium de l'*acide xanthogénique* :

$$CS^2 + KOC^2H^5 = CS\begin{cases} OC^2H^5 \\ SK \end{cases}$$

Il se dépose sous forme d'aiguilles jaunes brillantes, lorsqu'on agite le sulfure de carbone avec une solution de potasse dans l'alcool absolu. L'acide xanthogénique libre est très instable; il doit son nom au fait, que ses sels donnent avec le sulfate de cuivre un précipité noir-brun de xanthogénate cuprique, qui se transforme rapidement en sel cupreux jaune.

Oxysulfure de carbone, COS.

260. Ce composé est un gaz incolore, facilement inflammable, à odeur désagréable; il prend naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les éthers isocyaniques :

$$2CO.N.C^2H^5 + H^2S = COS + CO(NHC^2H^5)^2.$$

Nous avons déjà mentionné au § **254** la formation de ce composé à partir de l'éther isosulfocyanique. L'oxysulfure de carbone se forme encore, lorsqu'on fait passer un mélange de CO et de vapeurs de soufre dans un tube porté à une température modérée.

Il bout à — 50°.2 (760 mm.); son point de fusion est de — 138°.2.

L'oxysulfure de carbone n'est fixé que très lentement par les alcalis (avec décomposition). Avec les alcoolates, il peut former des sels que l'on peut déduire des carbonates, en se représentant l'oxygène partiellement remplacé par du soufre :

$$COS + C^2H^5OK = CO\begin{cases} OC^2H^4 \\ SK \end{cases}.$$

Urée, CON^2H^4.

261. L''urée doit son nom à son existence dans l'urine de l'homme, des mammifères, des amphibiens et des poissons.

L'homme adulte produit environ 1.500 gr. d'urine par jour, et comme celle-ci contient 2 °/₀ d'urée, il produit, par conséquent, journellement 30 gr. d'urée. Pour extraire cette urée, on concentre fortement l'urine et ajoute ensuite de l'acide azotique. L'azotate de l'urée se trouve ainsi précipité (voir plus bas) ; il est encore coloré en jaune par des matières colorantes de la bile. Aussi redissout-on le précipité dans l'eau et ajoute-t-on du permanganate qui détruit cette coloration. La solution de l'azotate est ensuite traitée par le carbonate de baryum, qui met l'urée en liberté :

$$2CON^2H^4.HNO^3 + BaCO^3 = 2CON^2H^4 + Ba(NO^3)^2 + H^2O + CO^2.$$

En évaporant à siccité, on obtient alors un mélange d'urée et d'azotate de baryum, dont on peut extraire l'urée au moyen de l'alcool absolu.

L'urée est le produit final des transformations que subissent les matières albuminoïdes dans l'organisme humain vivant. Nous avons vu (**258**) qu'on pouvait considérer l'urée, d'après sa formation à partir du chlorure de l'acide carbonique, c'est-à-dire du phosgène, comme l'amide de cet acide. Il en résulte sa structure :

$$CO\begin{cases} Cl & H & NH^2 \\ & + & \\ Cl & H & NH^2 \end{cases} = CO\begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases} + 2HCl.$$

phosgène. urée.

L'urée s'obtient aussi, comme les amides acides, par l'action de l'ammoniaque sur les éthers carboniques.

Il prend encore naissance par addition d'ammoniaque à l'acide isocyanique :

$$C\begin{cases} NH \\ O \end{cases} + NH^3 = CO\begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases}.$$

Lorsqu'on évapore une solution aqueuse d'isocyanate d'ammonium, celui-ci se transforme en urée. C'est la synthèse de Wœhler, qui a préparé l'urée en concentrant une solution de $2KNCO$ et de $(NH^4)^2SO^4$ (**1**). Elle peut être employée avec succès pour la préparation technique de l'urée.

Walker et Hambly ont étudié de plus près cette réaction si importante dans l'histoire de la chimie. Ils ont trouvé qu'il se faisait aussi la réaction inverse, c'est-à-dire la transformation de l'urée en isocyanate d'ammonium ; car, en mettant de l'urée pure dans de l'eau bouillante, cette solution donnait aussitôt, avec l'azotate d'argent, un précipité de cyanate d'argent. On a, par conséquent, l'équilibre suivant :

$$\underset{\text{urée}}{CO(NH^2)^2} \rightleftharpoons \underset{\text{isocyanate d'Am.}}{CON.NH^4};$$

il est fortement déplacé du côté de l'urée ; car la solution en équilibre ne contient que quelques pour cent de cyanate. L'état d'équilibre n'est que peu influencé par la température, d'où il résulte que la transformation d'un système dans l'autre n'est accompagnée que d'un faible effet calorifique.

Dans l'industrie on prépare maintenant l'urée comme engrais, en chauffant le carbonate d'ammonium, en vase clos, à 130-140° ; il perd ainsi 2 molécules d'eau :

$$CO(ONH^4)^2 = CO(NH^2)^2 + 2H^2O.$$

262. L'urée cristallise en prismes rhombiques, analogues à ceux de l'azotate de potassium. Elle est facilement soluble dans l'eau et l'alcool et fond à 132°. Comme les amines, elle se combine aux acides, mais à un équivalent seulement, et forme ainsi des sels. Parmi ceux ci, l'*azotate*, $CON^2H^4.H^4NO^3$ et l'*oxalate*, $(CON^2H^4)^2.C^2H^2O^4$, sont difficilement solubles dans la solution des acides correspondants.

Dans certains cas, notamment dans quelques procédés de condensation, l'urée réagit comme si elle possédait la constitution suivante : $C\begin{cases}=NH\\-OH\\-NH^2\end{cases}$. On obtient un éther de cette iso-urée, en combinant l'alcool méthylique et la cyanamide. Cette combinaison s'effectue facilement en présence de HCl :

$$\underset{\text{cyanamide}}{C\begin{cases}\equiv N\\-NH^2\end{cases}} + HOCH^3 = \underset{\text{méthyl-iso-urée}}{C\begin{cases}-OCH^3\\=NH\\-NH^2\end{cases}}.$$

La constitution de ce corps résulte, d'une part, de ce mode de formation et, d'autre part, du fait que ce composé donne du chlorure de méthyle lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique. Par conséquent,

CH^3 n'est pas fixé à l'azote ; car la méthylurée, $CO\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NHCH^3\end{matrix}$, donne, par le même traitement, de la méthylamine.

Lorsqu'on chauffe l'urée, elle commence par fondre ; ensuite il se fait un dégagement gazeux, qui consiste essentiellement en ammoniaque (et anhydride carbonique). Après un certain temps, la masse se solidifie de nouveau. Voici les principales phases de cette réaction : deux molécules d'urée perdent une molécule d'ammoniaque avec formation de *biuret* :

$$CO\begin{matrix}\diagup NH^2 & H^2N \diagdown\\ \boxed{NH^2H} & HN\end{matrix}CO = NH^2.CO.NH.CO.NH^2 + NH^3.$$

biuret.

Le biuret cristallise en longues aiguilles et fond à 190° en se décomposant ; en solution alcaline, le biuret donne avec le sulfate de cuivre une coloration rouge-violette caractéristique (réaction du biuret).

Si l'on continue à chauffer le biuret, il se combine, avec perte d'ammoniaque, à une nouvelle molécule d'urée et fournit de l'acide cyanurique :

$$\overline{H}\left|\begin{matrix}NH.CO.NH.CO.NH\\ H^2N\end{matrix}\right|\overline{H} \quad .CO.\left|NH^2\right. = \begin{matrix}NH\\ OC\cdot\ \ CO\\ |\ \ \ \ |\\ HN\ \ \ NH\\ CO\end{matrix} + 2NH^3.$$

acide cyanurique.

Chauffée avec les bases, l'urée se décompose comme les amides acides : elle donne de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

Le *dosage* de l'urée dans l'urine est de grande importance en chimie physiologique. On emploie différentes méthodes à cet effet. La méthode de Bunsen est basée sur le fait que, lorsqu'on chauffe l'urée avec une solution ammoniacale de chlorure de baryum, elle se décompose en anhydride carbonique et ammoniaque ; il y a, par conséquent, formation de carbonate de baryum que l'on recueille et pèse. La méthode de Knop est basée sur le fait qu'une solution de brome dans la potasse (appelée « lessive de brome » et qui contient de l'hypobromite de potassium) met l'azote, contenu dans une solution d'urée, quantitativement en liberté. On recueille et mesure le volume de ce gaz et trouve ainsi la quantité d'urée. Enfin, la méthode de titration de Liebig est basée sur le fait que l'azotate mercurique donne, dans une solution étendue d'urée, un précipité de composition suivante : $2CON^2H^4.Hg(NO^3)^2 3HgO$. On reconnait qu'on a mis un excès de sel mercurique au précipité jaune de sel basique de mercure que donne une goutte de la liqueur avec une solution de soude.

A côté de l'urée, l'urine contient encore d'autres corps, dont la présence gêne dans le dosage de l'urée. On trouve dans les traités de chimie physio-

logique des méthodes qui permettent néanmoins d'obtenir la valeur exacte de la teneur en urée.

Le cyanate de potassium donne avec l'hydrazine, $HN^2.NH^2$, de la *semicarbazide*, $NH^2.CO.NH.NH^2$; c'est une base qui fond à 96° et qui réagit, comme l'hydroxylamine, sur les aldéhydes et les cétones :

$$R^2.CO + H^2N.NH.CO.NH^2 = R^2C : N.NH.CO.NH^2 + H^2O.$$

Les composés ainsi obtenus portent le nom de *semicarbazones;* ils sont souvent bien cristallisés ; aussi les emploie-t-on pour caractériser et séparer les aldéhydes et les cétones contenues dans des mélanges.

Dérivés de l'acide carbamique.

263. On ne connaît pas l'acide carbamique, $NH^2.CO.OH$ ou semiamide de l'acide carbonique à l'état libre. On n'a obtenu que des sels, des éthers-sels et le chlorure. Son sel ammonium prend naissance par combinaison de l'anhydride carbonique sec avec l'ammoniaque sec :

$$CO^2 + NH^3 = C{=}O\begin{cases}OH\\NH^2\end{cases} ; + NH^3 = C{=}O\begin{cases}OHNH^3\\NH^2\end{cases}.$$

carbamate d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans une solution ammoniacale de chlorure de calcium, il ne se fait pas de précipité; car il se forme du carbamate de chaux, $CO\begin{cases}Oca\\NH^2\end{cases}$ ($ca = {}^1/_2\,Ca$), qui est soluble dans l'eau. Lorsqu'on chauffe les solutions de carbamates, elles se transforment facilement en carbonates et en ammoniaque.

On désigne les éthers-sels de l'acide carbamique sous le nom d'*uréthanes.* Ils prennent naissance par l'action des éthers carboniques ou chlorocarboniques sur l'ammoniaque ou sur les amines :

$$CO\begin{cases}\boxed{Cl \quad H}\,NH^2\\OC^2H^5\end{cases} + \longrightarrow CO\begin{cases}NH^2\\OC^2H^5\end{cases};$$

éther éthylchlorocarbonique — uréthane

$$CO\begin{cases}\boxed{OC^2H^5 \quad H}\,NH^2\\OC^2H^5\end{cases} + = CO\begin{cases}NH^2\\OC^2H^5\end{cases} + C^2H^5OH.$$

éther éthylcarbonique — uréthane.

Les uréthanes prennent encore naissance par addition d'alcool aux éthers isocyaniques :

$$C\begin{cases}=O\\ -NCH^3\end{cases} + HOC^2H^5 = C\begin{cases}=O\\ -OC^2H^5\\ -NHCH^3\end{cases}.$$

On obtient aussi les uréthanes en faisant bouillir les azides acides en présence d'alcool :

$$\underset{\text{azide acide.}}{R.CON^3} + C^2H^5OH = \underset{\text{uréthane.}}{R.NHCO^2C^2H^5} + N^2.$$

Comme les azides des acides correspondants peuvent être obtenues facilement (**104**) et comme, d'autre part, on peut préparer facilement les amines correspondantes au moyen de l'uréthane, on possède ainsi un moyen pour remplacer le carboxyle par le groupe amido; on passe ainsi par les composés suivants :

$$\underset{\text{acide}}{R.CO^2H} \longrightarrow \underset{\text{éther-sel}}{R.CO^2C^2H^5} \longrightarrow \underset{\text{hydrazide}}{RCO.NHNH^2} \longrightarrow \underset{\text{azide}}{R.CON^3} \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \underset{\text{uréthane}}{RNH.CO^2C^2H^5} \longrightarrow \underset{\text{amine primaire}}{R.NH^2}.$$

Les uréthanes distillent sans se décomposer ; l'uréthane ordinaire, $CO<\begin{matrix}OC^2H^5\\NH^2\end{matrix}$, fond à 51° et est très soluble dans l'eau. Bouillis avec les bases, les uréthanes se décomposent en alcool, acide carbonique et ammoniaque.

Au contact d'acide azotique très concentré, il se forme du nitrouréthane, $C^2H^5O^2C.NHNO^2$; décomposé avec précaution, ce dernier donne de la nitramide NH^2NO^2 (*Chimie Inorganique*, 130).

Thiourée, CSH^2H^4.

264. De même manière que l'isocyanate d'ammonium peut se transformer en urée, de même la transformation d'isosulfocyanate d'ammonium en thiourée est possible. Ceci se fait en chauffant le sel bien sec; toutefois, la transformation n'est pas intégrale ; car, inversement, lorsqu'on chauffe la thiourée, elle se transforme en sulfocyanate d'ammonium. D'après ce mode de formation, la constitution de la thiourée est analogue à celle de l'urée ordinaire, par conséquent : $CS\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}$. Toutefois, on connaît aussi des dérivés de la thiourée, dans lesquels il faut attribuer à ce composé la formule tautomère $C\begin{cases}NH^2\\-SH\\NH\end{cases}$. On obtient ainsi, par addition d'un iodure alcoolique,

des combinaisons d'après la formule suivante :

$$C\begin{cases}NH^2\\S\,\boxed{H+I}\,C^2H^5\\NH\end{cases} = \left(C\begin{cases}NH^2\\S\,C^2H^5\\NH\end{cases}\right)HI.$$

Car ce produit d'addition donne, par dédoublement, du mercaptan et par oxydation, un acide sulfonique ; il en résulte que l'alcoyle est fixé au soufre.

La thiourée est un corps qui cristallise bien ; il fond à 172°, il est facilement soluble dans l'eau, très difficilement dans l'alcool. Lorsqu'on le traite par l'oxyde de mercure, il y a élimination de H^2S et formation de cyanamide :

$$C\begin{cases}N\,H^2\\S\\NH^2\end{cases} = \begin{matrix}C\equiv N\\NH^2\end{matrix} + H^2S.$$

Guanidine, CN^3H^5.

265. Ce composé prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur les éthers orthocarboniques. On peut se représenter le mécanisme de la réaction de telle façon, qu'il y a d'abord fixation de quatre groupes amino à l'atome de carbone, mais que le corps ainsi formé perd aussitôt une molécule d'ammoniaque :

$$\underset{\text{éther orthocarbonique}}{C(OC^2H^5)^4} \longrightarrow C\begin{cases}NH^2\\NH\,H\\NH^2\\NH^2\end{cases} \longrightarrow \underset{\text{guanidine}}{C\begin{cases}NH^2\\=NH\\NH^2\end{cases}}.$$

La formule de constitution qui résulte de ce mode de formation se trouve, d'autre part, corroborée par la synthèse au moyen de la cyanamide et de l'ammoniaque. A cet effet, on chauffe la cyanamide avec une solution alcoolique de chlorhydrate d'ammoniaque :

$$\begin{matrix}C\equiv N\\NH^2\end{matrix} + NH^4Cl = \left(C\begin{cases}NH^2\\=NH\\NH^2\end{cases}\right)HCl.$$

On prépare généralement la guanidine, en chauffant le sulfocyanate d'ammonium pendant six heures à des températures croissantes de 188° à 205° ; pendant ce temps, on fait passer un courant d'air dans la masse en fusion. Ceci a pour but d'oxyder en eau et en soufre l'hydrogène sulfuré qui se forme suivant la réaction :

$$2S : C : NH.NH^3 = H^2S + (CH^5N^3)HCNS$$

et qui donne naissance à des réactions secondaires. On obtient dans ce

mode de préparation le sulfocyanate de la guanidine. La réaction passe par les phases suivantes :

$$C\begin{cases}NH.NH^3\\S\end{cases} \longrightarrow C\begin{cases}NH^2\\S\\NH^2\end{cases} \longrightarrow C\begin{cases}NH^2\\\equiv N;\end{cases}$$

sulfocyanate d'ammonium thiourée cyanamide

celle-ci fixe une nouvelle molécule de sulfocyanate d'ammonium :

$$C\begin{cases}NH^2\\\equiv N\end{cases} + NH^3.HCNS = \left(C\begin{cases}NH^2\\=NH\\NH^2\end{cases}\right)HCNS.$$

sulfocyanate de guanidine.

La guanidine est une masse cristalline, incolore ; elle est déliquescente à l'air et absorbe l'acide carbonique. Elle est une base forte. Beaucoup de ses sels sont bien cristallisés. En comparant la guanidine à l'urée qui donne une réaction neutre, on voit combien les propriétés basiques de l'urée se trouvent augmentées par la substitution de l'oxygène du carbonyle par le groupe imido.

Lorsqu'on met l'azotate de guanidine en contact avec de l'acide sulfurique à basse température, on obtient la *nitroguanidine*, $C\begin{cases}NH.NO^2\\=NH\\NH^2\end{cases}$, qui se dépose, grâce à son peu de solubilité, déjà rien qu'en versant le mélange dans l'eau froide. Par réduction, on obtient l'*amidoguanidine*, $C\begin{cases}NH.NH^2\\=NH\\NH^2\end{cases}$. En faisant bouillir ce dernier composé avec des acides ou des alcalis étendus, il se décompose avec formation d'acide carbonique, d'ammoniaque et de *diamide* ou *hydrazine*, $H^2N.NH^2$. On en déduit la constitution des dérivés nitro et amido.

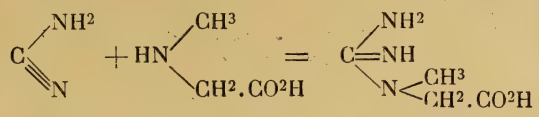
L'*arginine*, $C^6H^{14}O^2N^4$, est un dérivé important de la guanidine; on l'extrait des matières protéiques ; on peut la préparer synthétiquement par l'action de la cyanamide sur l'ornithine (**238**) :

$$\underset{\text{ornithine}}{CO^2H.CHNH^2.(CH^2)^3.NH^2} + \underset{\text{cyanamide}}{CN^2H^2} = \underset{\text{arginine}}{CO^2H.CHNH^2.(CH^2)^3NH\begin{cases}C:NH.\\NH^2\end{cases}}$$

Toutefois, on n'est pas absolument sûr, si la cyanamide ne se fixe pas plutôt au groupe NH^2-α qu'au groupe ω, comme on l'admet ici.

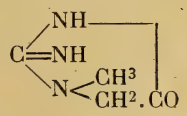
Il faut mentionner aussi la *créatine* ; on en trouve dans le tissu musculaire

de l'homme jusqu'à 0.3 °/₀ ; formée synthétiquement à partir du méthylglycocolle (sarcosine) et de la cyanamide, elle a la constitution suivante :



créatine.

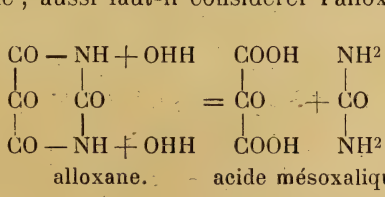
Par perte d'une molécule d'eau, elle se transforme en *créatinine* :



GROUPE DE L'ACIDE URIQUE

266. L'acide urique, $C^5H^4O^3N^4$, ainsi nommé parce qu'il existe (en petite quantité) dans l'urine, forme le noyau d'un groupe très curieux de dérivés de l'urée. Il est en rapport étroit avec les *acides uramiques* et les *uréides ;* ce sont des acides aminés et des amines acides, qui contiennent, à la place du groupe NH^2, le radical de l'urée $NH^2.CO.NH$ —.

L'*alloxane* est un produit de décomposition important de l'acide urique ; on l'obtient par oxydation de cet acide au moyen de l'acide azotique. Traitée par les alcalis, elle fixe deux molécules d'eau et se scinde en urée et acide mésoxalique ; aussi faut-il considérer l'alloxane comme *mésoxalylurée* :



alloxane. acide mésoxalique.

Par oxydation au moyen de l'acide azotique, l'alloxane fournit de l'anhydride carbonique et de l'acide parabanique, ou l'oxalylurée $\begin{matrix} CO\text{-}NH \\ | \\ CO\text{-}NH \end{matrix} > CO$.

Lorsqu'on réduit l'alloxane (au moyen du chlorure d'étain), on obtient l'*alloxantine* :

$$2\,C^4H^2O^4N^2 + 2\,H = C^8H^6O^8N^4.$$

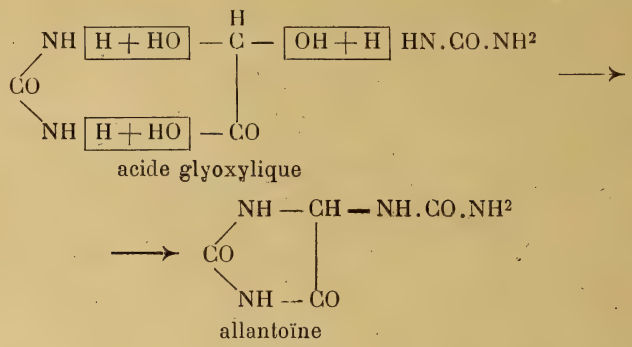
alloxane. alloxantine.

L'alloxantine s'obtient aussi directement, en évaporant l'acide urique en présence d'acide azotique étendu. Lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur l'alloxantine, on obtient la *murexide,* qui possède une superbe coloration pourpre ; il faut la considérer comme le sel ammonium de l'*acide purpurique*, $C^8H^5O^6N^5$.

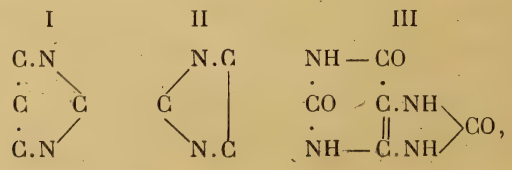
La formation de murexide sert *de réactif sur l'acide urique.* L'alloxantine est très difficilement soluble dans l'eau froide et donne avec l'eau de baryte une belle coloration bleue.

L'*allantoïne* est un autre produit de décomposition de l'acide urique, que l'on obtient par oxydation de cet acide au moyen du permanganate ; elle a une grande importance au point de vue de la constitution de l'acide urique.

La synthèse de ce composé, qui consiste à chauffer l'urée avec de l'acide glyoxylique, prouve l'exactitude de la formule de constitution ci-dessous :



La formation de l'alloxane et de l'allantoïne à partir de l'acide urique permet de se faire une idée de la constitution de cet acide. La formation de l'alloxane fait conclure à l'existence du complexe atomique I (voir ci-dessous) dans l'acide urique ; la formation de l'allantoïne fait supposer qu'il doit exister deux radicaux d'urée et le complexe atomique II. Ceci concorde avec la formule de constitution III de l'urée :

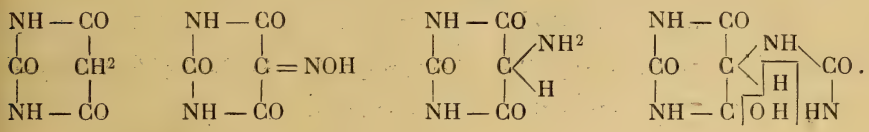


qui explique aussi ses autres propriétés chimiques d'une manière très satisfaisante.

La formule ci-dessus se trouve confirmée par la synthèse suivante : l'acide

malonique donne avec l'urée de la *malonylurée* I (acide barbiturique). Par l'action de l'acide azoteux sur ce corps, on obtient le composé isonitroso II (*acide violurique*); sa constitution indique qu'il s'est formé au moyen de l'alloxane et de l'hydroxylamine. Par réduction, l'acide violurique fournit de l'*acide amidobarbiturique* III ; en contact avec le cyanate de potassium, il fixe, comme les amines, une molécule d'acide isocyanique et donne de l'acide pseudourique IV.

I II III IV



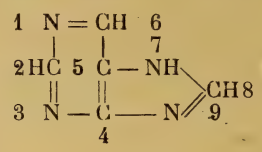
Il se distingue de l'acide urique uniquement par le fait qu'il contient une molécule d'eau de plus. On peut toutefois l'éliminer, ainsi que l'indique la formule ; pour cela, on fait bouillir l'acide avec un très grand excès d'acide chlorhydrique à 20 0/0 ; on obtient ainsi un composé qui possède la constitution de l'acide urique et qui lui est, en effet, identique.

L'acide urique est très difficilement soluble dans l'eau ; il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et cette solution est reprécipitée par l'eau. Il forme deux séries de sels, suivant qu'un atome d'hydrogène ou deux sont remplacés par des métaux. Le *sel neutre de sodium*, $C^5H^2O^3N^4Na^2 + H^2O$, est bien plus soluble dans l'eau que le sel acide, $2C^5H^3O^3N^4Na + H^2O$. Le sel neutre de lithium est assez soluble dans l'eau.

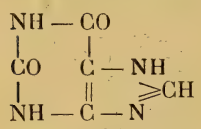
L'acide urique ne se rencontre qu'en petite quantité dans l'urine des mammifères. Les excréments des oiseaux, des reptiles, des serpents consistent, en grande partie, en sel ammonium de cet acide ; les excréments de serpents, par exemple, constituent une excellente matière première pour la préparation de l'acide urique. Dans certains états pathologiques de l'organisme humain (par exemple la goutte), l'acide urique se dépose dans les articulations, etc., sous forme de sels acides difficilement solubles. On emploie comme remède des eaux lithinées, à cause de la solubilité de l'urate de lithium.

267. Il existe un assez grand nombre de composés possédant le même squelette carbone-azote que l'acide urique. Ces substances sont en partie d'origine animale, en partie d'origine végétale. A la première catégorie appartiennent l'*hypoxanthine*, $C^5H^4ON^4$, la *xanthine*, $C^5H^4O^2N^4$, et la *guanine*, $C^5H^5ON^5$; à la seconde catégorie appartiennent les bases végétales, appelées *théobromine*, $C^7H^8O^2N^4$, et *caféine*, $C^8H^{10}O^2N^4$. Afin de réaliser

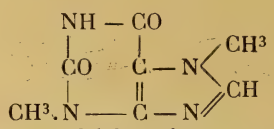
une nomenclature plus rationnelle pour ces substances et d'autres appartenant à ce groupe, E. Fischer les considère comme des dérivés de la purine :



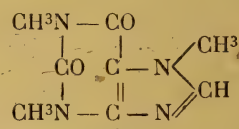
dans laquelle il numérote les atomes de carbone et d'azote, comme nous l'indiquons ci-dessus. La xanthine, la théobromine et la caféine, qui répondent aux formules ci-dessous, reçoivent alors les noms rationnels indiqués sous ces formules :



xanthine
dioxypurine-2-6



théobromine
diméthyl-3-7 dioxypurine-2-6



caféine
triméthyle-1-3-7
dioxypurine-2-6

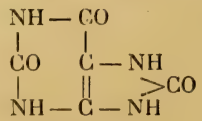
D'après ces formules, la théobromine est un dérivé diméthylique, la caféine un dérivé triméthylique de la xanthine ; on a pu les préparer en méthylant la xanthine.

La *xanthine*, $C^5H^4O^2N^4$, se rencontre dans tous les tissus de l'organisme animal ; c'est une poudre incolore, difficilement soluble dans l'eau, possédant des propriétés faiblement basiques. Par oxydation, elle donne de l'alloxane et de l'urée. La *théobromine*, $C^7H^8O^2N^4$, se trouve dans les amandes du cacaoyer, dont on l'extrait. Elle est très difficilement soluble dans l'eau. Par oxydation, on obtient la monométhylalloxane et la monométhylurée.

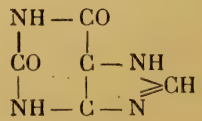
La *caféine* ou *théine*, $C^8H^{10}O^2N^4$, constitue la partie active du fruit du caféier et du thé. Elle cristallise avec une molécule d'eau en aiguilles soyeuses et est assez soluble dans l'eau. On l'extrait ordinairement de la poussière de thé. Par oxydation ménagée de la caféine, on obtient de la diméthylalloxane et de la monométhylurée.

Ces produits d'oxydation de la théobromine et de la caféine permettent de déterminer la position des groupes méthyles dans leur molécules.

La ressemblance entre la structure de l'acide urique, d'une part, et celle de la xanthine, de la théobromine et de la caféine, d'autre part, est très manifeste :



acide urique



xanthine

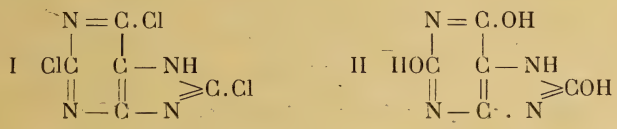
D'après les formules ci-dessus, la xanthine est un produit de réduction

de l'acide urique, et nombreux sont les essais qui ont été faits dans le but de réduire cet acide en xanthine. On a trouvé cependant plusieurs voies pour arriver de l'acide urique à ces trois corps dont nous venons de parler.

La substitution directe de l'oxygène par l'hydrogène dans l'acide urique présentait de grandes difficultés. Il faut donc d'abord remplacer l'oxygène par du chlore au moyen de $POCl^3$. Dans les dérivés halogénés ainsi formés, les atomes de chlore peuvent être substitués de différentes manières par d'autres groupes.

En traitant l'acide urique par $POCl^3$, il se forme d'abord de l'oxy-8-dichloropurine-2-6, et si l'on continue avec beaucoup de précaution à traiter par ce même réactif, on obtient de la trichloropurine-2-6-8.

L'acide urique réagit, dans ces conditions, d'après la formule tautomère II (236) :



comme de la trihydroxypurine, dans laquelle les hydroxyles sont remplacés normalement par du chlore sous l'action de $POCl^3$.

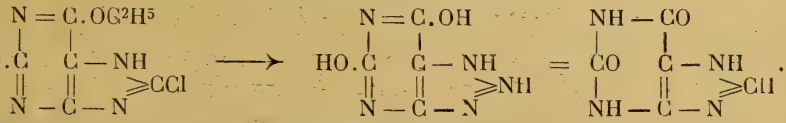
La trichloropurine, traitée par HI et PH^4I à 0°, se transforme en diiodopurine :

$$C^5HN^4Cl^3 + 4HI = C^5H^2N^4I^2 + 3HCl + 2I;$$

lorsqu'on fait bouillir cette diiodopurine en solution aqueuse avec de la poudre de zinc, on obtient la *purine*.

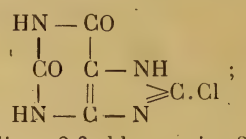
La purine est un corps blanc cristallisé (point de fusion : 216-217°), très facilement soluble dans l'eau ; elle n'est que faiblement basique, car elle ne bleuit pas le tournesol.

On arrive de la trichloropurine à la xanthine de la façon suivante : l'atome de chlore 8 dans la trichloropurine est très résistant à l'action des alcalis, tandis que les atomes de chlore 2 et 6 sont relativement facilement échangés. Lorsqu'on traite la trichloropurine par l'éthylate de sodium, il n'y a que les atomes Cl 2 et 6 qui soient substitués par de l'oxéthyle. En chauffant les composés ainsi formés en présence d'acide iodhydrique, il y a, d'une part, saponification des groupes oxéthyles, d'autre part, substitution de l'atome Cl 8 par de l'hydrogène : il en résulte de la xanthine :



dioxéthyl-2-6 chloropurine-8 xanthine (forme tautomère) xanthine

Mais, si l'on chauffe la dioxéthyl-2-6-chloropurine-8 avec de l'acide chlorhydrique, il n'y a que les groupes oxéthyles qui soient saponifiés et l'on obtient (par transposition simultanée de la formule tautomère) :



dioxy-2-6 chloropurine-8.

si on la méthyle, elle échange ses 3 atomes H contre des groupes méthyles et l'on obtient ainsi la *chlorocaféine*. Or, comme celle-ci peut être transformée très facilement en caféine par l'hydrogène naissant, on possède dans cette réaction le moyen de préparer la caféine en partant de l'acide urique.

Cette synthèse s'effectue encore plus facilement de la façon suivante : les quatre atomes d'hydrogène de l'acide urique se substituent facilement par du méthyle, lorsqu'on a recours à une méthode de méthylation très spéciale, qui consiste à agiter une solution alcaline d'acide urique avec de l'iodure de méthyle. On obtient ainsi un acide tétraméthylurique. Si l'on traite ce dernier par $POCl^3$, on obtient de la chlorocaféine suivant la réaction :

$$\underset{\text{acide tétraméthylurique}}{3C^5N^4O^3(CH^3)^4} + POCl^3 = \underset{\text{chlorocaféine}}{3C^5N^4O^2Cl(CH^3)^3} + PO(OCH^3)^2 ;$$

en partant de cette dernière, on prépare facilement la caféine, comme il a été dit plus haut.

Électroréduction des dérivés de la purine.

La caféine, la xanthine, l'acide urique et d'autres corps analogues, qui sont très difficilement réductibles d'après les méthodes ordinaires, fixent avec grande facilité de l'hydrogène, lorsqu'on les soumet à l'électroréduction. A cet effet, on les dissout dans l'acide sulfurique à 50-75 0/0 (la concentration varie avec la substance) et met cette solution dans un vase poreux qui contient une cathode de plomb. On place ce vase dans de l'acide sulfurique à 20-60 0/0, dans lequel plonge aussi l'anode. L'hydrogène qui se dégage à la cathode réduit facilement les composés dont nous avons parlé.

La xanthine et ses homologues fixent quatre atomes d'hydrogène et se transforment en désoxy-composés :

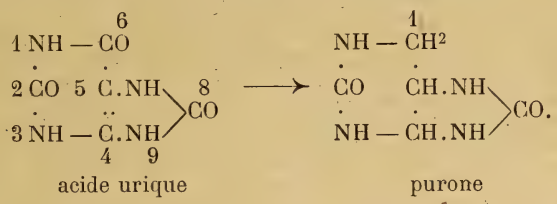
$$\underset{\text{caféine}}{C^8H^{10}O^2N^4} + 4H = \underset{\text{désoxycaféine}}{C^8H^{12}ON^4} + H^2O ;$$

ceux-ci sont des bases plus fortes que les matières initiales, qui ne possèdent que des propriétés faiblement basiques.

Le produit de réduction de l'acide urique est très curieux; cet acide fixe 6 atomes d'hydrogène et se transforme en *purone :*

$$C^5H^4O^3N^4 + 6H = C^5H^8O^2N^4 + H^2O.$$

L'atome d'oxygène en position 6 est remplacé par l'hydrogène, en même temps que deux atomes d'hydrogène se fixent à la double liaison :



acide urique purone

L'exactitude de cette constitution résulte du fait que la purone, chauffée avec de l'eau de baryte, donne deux molécules CO^2; elle doit, par conséquent, contenir encore deux groupes d'urée; il n'en serait pas de même, si les groupes carbonyles 2 ou 8 étaient réduits. On peut démontrer aussi dans le cas de la xanthine et de ses homologues que le groupe carbonyle 6 est transformé en CH^2 par ce procédé de réduction. La purone est aussi bien basique qu'acide; elle est stable vis-à-vis des oxydants.

Les résultats de cette réduction étaient au début très variés, quoique les conditions paraissaient être les mêmes; on a cependant réussi à trouver la cause de ces phénomènes et à comprendre parfaitement ce qui se passait. Dans ce but, on ferma hermétiquement le vase poreux par un bouchon traversé par la cathode et par un tube abducteur pour les gaz. Dans le même circuit, on disposa un second appareil de construction analogue, mais qui ne contenait que de l'acide sulfurique et pas d'acide urique. De temps à autre, on recueillait pendant une minute l'hydrogène se dégageant des deux appareils. La différence de la quantité de gaz sert de mesure directe pour la marche de la réduction dans cette minute; car elle indique combien d'hydrogène a été employé par la réduction.

Si l'on représente ce rapport graphiquement, en portant sur l'abscisse le temps après lequel on a recueilli l'hydrogène et sur l'ordonnée la quantité d'hydrogène, on obtient une figure comme celle que nous représentons ci-dessous (fig. 70); en effet, dans une réduction qui marche normalement, la quantité de l'hydrogène employé dans l'unité de temps diminue dans les mêmes proportions que la quantité non réduite du dérivé de la purine.

Or, on a trouvé qu'en ajoutant une trace de solution d'un sel de platine, d'un sel de cuivre ou d'un autre sel, la quantité d'hydrogène employée par la réduction tombait presque à zéro; ceci se trouve représenté graphiquement par la figure 71 (par exemple addition de 0.04 mg de platine pour une surface de cathode de 100 cm^2).

Il en résulte nettement que la moindre trace d'impureté, due à la présence de certains autres métaux dans le plomb de la cathode, suffisait pour empê-

cher complètement la réduction électrique. Voici l'explication de ce curieux phénomène : lorsque le courant passe par l'acide sulfurique étendu, il ne se dégage de l'hydrogène que pour une différence de potentiel déterminée aux électrodes. Aux électrodes platinées, elle a lieu pour la différence de potentiel minima et celle-ci concorde sensiblement avec la différence de potentiel, à laquelle il faut s'attendre théoriquement avec un élément réversible, tel que l'élément hydrogène-oxygène-acide sulfurique. En employant comme cathode, des métaux autres que le platine, la valeur de la différence de potentiel

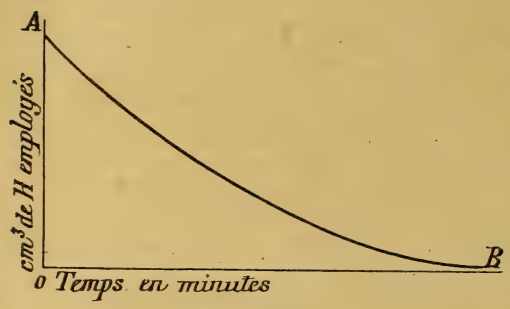


Fig. 70.

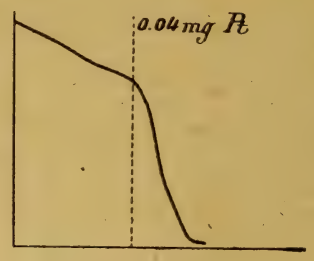


Fig. 71.

devra être plus élevée avant que l'hydrogène ne se développe ; on nomme l'excès de tension qui est nécessaire, la « surtension ». Or, celle-ci est particulièrement grande dans le cas du plomb ; mais dès que la moindre trace de platine s'y dépose, la surtension disparaît et avec la propriété que possède l'hydrogène qui se dégage, de réduire les dérivés de la purine. Ceci a une raison plus profonde : c'est que la différence de potentiel règle l'énergie avec laquelle les ions déchargés peuvent réagir ; car la pression sous laquelle un ion quitte la solution, dépend uniquement de la différence de potentiel. En faisant varier cette dernière, on peut, ainsi que s'exprime Nernst, produire des pressions dont la valeur peut varier entre des fractions minimes d'une atmosphère et plusieurs millions d'atmosphères. C'est pour cette raison qu'avec des cathodes auxquelles il y a surtension, des réductions sont possibles, qui ne peuvent être réalisées sans cette surtension ni être effectuées d'aucune autre façon.

SECONDE PARTIE

COMPOSÉS CYCLIQUES

INTRODUCTION

268. Dans la première partie, nous avons traité presque exclusivement des combinaisons à chaîne ouverte et seulement dans des cas assez rares des combinaisons à chaîne fermée. Ainsi ont été mentionnées, par exemple, les lactones, les anhydrides des acides bibasiques et les termes du groupe de l'acide urique. Ces composés, dont la chaîne fermée est facile à rompre, sont, au point de vue de leurs modes de formation et de leurs propriétés, tellement voisins des composés à chaîne ouverte, qu'il était bon de les traiter immédiatement à la suite de ces derniers.

Or, il existe un grand nombre de composés, dont la chaîne fermée est extrêmement stable vis-à-vis des actions chimiques les plus diverses et dont les propriétés diffèrent énormément, en beaucoup de points, de celles des composés de la série grasse.

Ces composés, appelés généralement *composés cycliques*, peuvent être classés en :

A. *Composés homocycliques*, dont la chaîne fermée ne contient que des atomes de carbone. Ils se subdivisent en :

1° *Composés alicycliques*, auxquels appartiennent les cycloparaffines (**128**) ;

Et 2° *Composés aromatiques* ou dérivés benzéniques. Ceux-ci comprennent aussi les composés à *anneaux condensés*, c'est-à-dire ceux qui contiennent deux chaînes fermées possédant certains éléments communs. Le type de ces composés est la *naphtaline*, $C^{10}H^{8}$, dans laquelle deux anneaux de benzène sont soudés l'un à l'autre.

B. *Composés hétérocycliques*. On connaît aussi des anneaux qui, en dehors des atomes de carbone, contiennent un ou plusieurs atomes d'autres

éléments, par exemple la *pyridine*, C^6H^5N, et ses dérivés, qui sont constitués par un anneau de cinq atomes de carbone et d'un atome d'azote; dans le *furfurane*, C^4H^4O, nous avons un anneau de quatre atomes de carbone et d'un atome d'oxygène ; dans le *pyrrol*, C^4H^5N, l'anneau est formé de quatres atomes C et d'un atome d'azote ; dans le *thiophène*, C^4H^4S, on trouve, à côté des quatre atomes C, un atome de soufre ; le *pyrazol*, $C^3H^4N^2$, est constitué par un anneau de trois atomes C et de deux atomes d'azote, et ainsi il existe encore beaucoup d'autres combinaisons.

Deux anneaux différents peuvent aussi posséder des atomes communs ; dans la *quinoléine*, C^9H^7N, par exemple, un anneau benzénique et un anneau pyridique sont soudés de cette façon. Comme on connaît d'innombrables dérivés de tous ces composés, on conçoit facilement que cette partie de la chimie organique est bien plus vaste que celle des composés aliphatiques.

La description de ces dérivés se trouve, toutefois, notablement simplifiée par l'étude des chapitres précédents ; car nous retrouvons ici toutes les fonctions caractéristiques de chaque groupe, ainsi les fonctions alcoolique, aldéhydique, acide, etc., dont les propriétés ont été indiquées en détail dans la série aliphatique.

A. Composés homocycliques.

I. Composés alicycliques.

I. *Composés cyclopropaniques.*

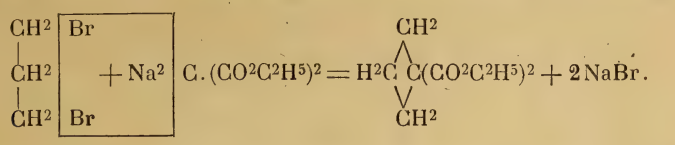
269. Le triméthylène prend naissance par l'action du sodium sur le bromure de triméthylène, $CH^2Br.CH^2.CH^2Br$. C'est un gaz qui se liquéfie sous une pression de 5-6 atmosphères ; il n'est pas identique au propylène, $CH^2=CH.CH^3$; car il ne fixe le brome que lentement à la lumière solaire et régénère dans ces conditions le bromure de triméthylène. Ces propriétés et sa synthèse permettent de conclure à la formule de constitution suivante : $\begin{array}{c} CH^2—CH^2 \\ \diagdown\ \diagup \\ CH^2 \end{array}$. L'acide triméthylènecarbonique prend naissance au moyen du bromure d'éthylène et de l'éther malonique disodé, par saponification ultérieure et élimination de CO^2 :

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH^2Br \end{array} + Na^2C(CO^2C^2H^5)^2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>C(CO^2C^2H^5)^2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\!\!>CH.CO^2H.$$

II. Composés cyclobutaniques.

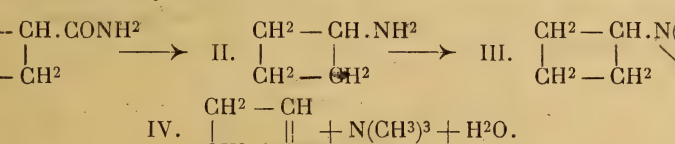
270. Le *tétraméthylène* lui-même n'est pas connu. On en obtient des dérivés, en faisant agir le bromure de triméthylène sur l'éther malonique

sodé ; il se forme ainsi l'éther-sel d'un acide dicarbonique du tétraméthylène :



Par saponification, cet éther-sel donne un acide bibasique, qui perd un CO^2 lorsqu'on le chauffe et se transforme en acide tétraméthylènecarbonique. Au moyen de cet acide, on a obtenu le tétraméthylène (cyclobutane) lui-même, d'après un procédé qu'on emploie aussi dans d'autres cas pour la préparation des hydrocarbures et que nous allons, de ce chef, mentionner ici.

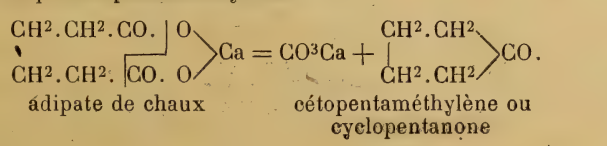
L'amide de cet acide (I) a été transformée en cyclobutylamine (II); celle-ci, traitée par un excès d'iodure de méthyle, a été transformée en iodure de la base ammonium quaternaire (III), d'où l'on a extrait la base elle-même. Par distillation sèche (**73**), elle se décompose en triméthylamine, eau et cyclobutène (IV); si l'on réduit celui-ci avec précaution par l'hydrogène et le nickel, on obtient le cyclobutane :



Le cyclobutanol, $\begin{array}{l} CH^2 - CHOH \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 \end{array}$, oxydé par l'acide chromique, se transforme en aldéhyde triméthylénique (produit principal), $\begin{array}{l} CH^2 \\ | > CH.CHO \\ CH^2 \end{array}$, et en cyclobutanone. Chose curieuse, dans ce cas un anneau à quatre atomes se transforme en un anneau à trois atomes de carbone. D'autre part, l'anneau tétraméthylénique peut passer à l'état d'anneau pentaméthylénique de la façon suivante : Lorsqu'on fait digérer le cyclobutylcarbinol, $\begin{array}{l} CH^2 - CH.CH^2OH \\ | \qquad\quad | \\ CH^2 - CH^2 \end{array}$, dans de l'acide bromhydrique concentré, on obtient un bromure qui, traité par l'hydrogène naissant, donne du cyclopentane au lieu de méthylcyclobutane.

III. Composés cyclopentaniques.

271. En soumettant l'adipate de chaux à la distillation sèche, on a obtenu un dérivé cétonique du pentaméthylène :



adipate de chaux — cétopentaméthylène ou cyclopentanone

La structure de ce composé se déduit de l'oxydation, qui le transforme en acide glutarique :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{array}\!\!>CO \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2.CH^2.CO^2H \\ | \\ CH^2.CO^2H \end{array},$$

alors qu'une cétone à chaîne ouverte se décomposerait en deux acides. Le composé ne peut être une aldéhyde, car il n'est pas oxydable en acide monobasique à même nombre d'atomes C.

La cyclopentanone se rencontre dans « l'huile de bois », c'est-à-dire comme produit de la distillation fractionnée de l'esprit de bois (**46**). C'est un liquide possédant une odeur de menthe et bouillant à 130°.

Le cyclopentane s'obtient par réduction de la cyclopentanone; le groupe carbonyle fixe d'abord deux atomes d'hydrogène et se transforme en CHOH. En traitant ensuite par HI, le groupe hydroxyle est remplacé par de l'iode et celui-ci, enfin, par de l'hydrogène :

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{array}\!\!>CO \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{array}\!\!>CHOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{array}\!\!>CHI \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} CH^2 - CH^2 \\ | \\ CH^2 - CH^2 \end{array}\!\!>CH^2.$$

Le cyclopentane est un liquide incolore, qui bout à 50°.

IV. Composés cycloparaffiniques supérieurs.

L'*hexaméthylène* et ses dérivés forment les composés hydroaromatiques; nous les traiterons de préférence dans un chapitre particulier (**353-355**), à cause de leur rapport avec les terpènes et les camphres.

Les *anneaux à sept atomes de carbone* peuvent être obtenus de différentes manières. Le composé le plus anciennement connu de ce genre est la *subérone;* on la prépare par distillation sèche du subérate de chaux :

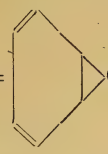
$$\begin{array}{l} CH^2.CH^2.CH^2.COO \\ | \\ CH^2.CH^2.CH^2.COO \end{array}\!\!>Ca = CO^3Ca + \begin{array}{l} CH^2.CH^2.CH^2 \\ | \\ CH^2.CH^2.CH^2 \end{array}\!\!>CO.$$

subérate de chaux — subérone

Par addition d'acide cyanhydrique à la subérone, saponification du nitrile et réduction de l'oxyacide-α ainsi obtenu, on obtient l'acide subéranecarbonique, $\begin{array}{l} CH^2.CH^2.CH^2 \\ | \\ CH^2.CH^2.CH^2 \end{array}\!\!>CH.CO^2H.$

Ce même acide s'obtient encore par un tout autre procédé, par l'action de

l'éther diazoacétique sur le benzène. Dans ces conditions, on obtient d'abord l'éther pseudo-phénylacétique :



$$C^6H^6 + N^2HC.CO^2C^2H^5 = \text{[benzène]}\!>\!CH.CO^2C^2H^5 + N^2,$$

dont l'acide correspondant peut être transformé en un acide isophénylacétique isomérique. Ce dernier contient un anneau non saturé à sept atomes de carbone; car il se transforme, par réduction, en acide subéranecarbonique.

Un troisième procédé pour obtenir des anneaux à sept atomes de carbone est le suivant : la cyclohexylméthylamine (I) (et d'autres amines primaires de ce genre) donne un azotite stable (II) :

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c} CH^2-CH^2 \\ \diagup \qquad \diagdown \\ CH^2 \qquad\quad CH.CH^2NH^2 \\ \diagdown \qquad \diagup \\ CH^2-CH^2 \end{array} \longrightarrow \text{II.}\quad (CH^2)^5{>}CH.CH^2.NH^2.NO^2H\,;$$

or, par ébullition en solution acétique, cet azotite perd de l'azote et se transforme en un alcool appartenant au système d'anneaux supérieur :

$$(CH^2)^5{>}CH.CH^2NH^2.NO^2H \longrightarrow (CH^2)^6{>}CHOH.$$

Ceci se trouve démontré par le fait que cet alcool donne de la subérone par oxydation. D'une manière tout à fait analogue, on peut transformer un anneau de sept en un *anneau de huit atomes de carbone*. Nous verrons plus loin ce qui concerne l'anneau de 8 atomes de carbone avec 4 doubles liaisons.

Les hydrocarbures cycliques, C^nH^{2n}, sont sûrement connus maintenant du cyclopropane au cyclooctane. Le tableau suivant contient quelques-unes de leurs constantes physiques, comparées à celles des hydrocarbures normaux de la série saturée, C^nH^{2n+2}, et de la série non saturée, C^nH^{2n} :

Nombre d'atomes C	C^nH^{2n+2}		C^nH^{2n} non saturés		C^nH^{2n} cycliques	
	Point d'ébullit.	Poids spéc.	Point d'ébullit.	Poids spéc.	Point d'ébullit.	Poids spéc. d^0_4
3	— 45°	0.536 (0°)	— 48°		env. — 35°	
4	+ 1°	0.600 (0°)	— 5°		11-12°	0.7038
5	36°3	0.627 (14°)	+ 35°	0.648 (0°)	49°	0.7635
6	68°9	0.658 (20°)	68°	0.683 (15°)	81°	0.7934
7	98°4	0.683 (20°)	98°	0.703 (19°5)	117°	0.8252
8	125°6	0.702 (20°)	124°	0.722 (17°)	147°	0.850

Les hydrocarbures saturés de la série cyclique bouillent, par conséquent, à température plus élevée et possèdent un poids spécifique bien plus élevé (environ 0.12) que les composés non saturés avec lesquels ils sont isomères; les composés saturés, qui contiennent deux atomes d'hydrogène de plus, ont presque le même point d'ébullition que les oléfines, mais leur poids spécifique est inférieur d'environ 0.02.

La réfraction moléculaire des cycloparaffines et de leurs dérivés n'est pas absolument identique à celle calculée d'après la formule C^nH^{2n}. L'incrément de la ligne D était pour l'anneau triangulaire 0.70, pour l'anneau tétragonal 0.46, alors que pour l'anneau pentagonal il n'y avait point d'incrément. Or, ces incréments marchent de pair avec les tensions qui existent dans ces systèmes cycliques. Cette tension atteint son maximum pour la double liaison de carbone, parce que, dans ce cas, les unités de valence dévient de 54°44′ de leur position normale. L'incrément pour la double liaison est de 1.7; pour l'anneau triangulaire la déviation est de 24°44′, pour l'anneau tétragonal 9°34′, pour l'anneau pentagonal 0°44′. L'incrément diminue, par conséquent, en même temps que la tension.

Inversement, ces rapports constituent un excellent moyen pour établir s'il existe un système cyclique dans les composés; voyez § **358**.

Formule de constitution du benzène.

272. Dans les matières végétales, on trouve des substances caractéristiques par leur odeur agréable, par exemple l'essence d'amandes amères, l'essence de cumin, le baume de Tolu, la résine de benjoin, la vanille. Leur étude a démontré qu'elles consistaient essentiellement en composés en quelque sorte analogues; elles se distinguent des composés de la série grasse par un pourcentage en hydrogène de beaucoup inférieur. De l'essence de cumin on extrait le *cymène*, $C^{10}H^{14}$, du baume de Tolu le *toluène*, C^7H^8, du benjoin l'*acide benzoïque*, $C^7H^6O^2$, etc. Les composés saturés à même nombre d'atomes de carbone répondent aux formules $C^{10}H^{22}$, C^7H^{16}, $C^7H^{14}O^2$.

Avant d'avoir une connaissance plus approfondie de la nature de ces composés, on les réunissait, à cause de leur odeur, en un groupe, sous le nom de combinaisons *aromatiques*, de la même façon que l'on classait jadis dans un même groupe le beurre ordinaire et le « beurre d'antimoine » ($SbCl^3$), uniquement à cause de la même consistance de ces substances et comme aujourd'hui encore on confond les substances dont la structure n'est pas suffisamment établie, lorsqu'elles possèdent quelques propriétés concordantes, par exemple les principes amers, un grand nombre d'alcaloïdes, les matières colorantes végétales.

L'étude plus approfondie des composés aromatiques a démontré que, dans ce cas, le classement d'après la ressemblance extérieure, qui paraît *a priori* arbitraire, se trouvait justifié et fondé par le fait que toutes ces substances peuvent être considérées comme dérivés d'un même hydrocarbure C^6H^6, le *benzène*, de même que tous les corps gras peuvent être considérés comme dérivés du méthane, CH^4. Par exemple, par oxydation du toluène, on obtient de l'acide benzoïque, $C^7H^6O^2$, dont le sel de calcium, soumis à la distillation en présence de chaux, donne naissance à du benzène; lorsqu'on oxyde le cymène, on obtient l'acide téréphtalique bibasique $C^8H^6O^4$, qui, traité de la même manière, donne également du benzène, etc.

Une fois que Kékulé avait établi ce fait, on s'est demandé quelle était la constitution du benzène, de ce corps fondamental parmi toutes les combinaisons aromatiques. — Si l'on compare la formule du benzène, C^6H^6, à celle de l'hydrocarbure à six atomes de carbone dans la série des paraffines, c'est-à-dire à l'hexane, C^6H^{14}, on est frappé par le fait que la teneur du benzène en hydrogène est plus faible; le benzène contient huit atomes d'hydrogène de moins. Ceci peut tout d'abord éveiller la supposition qu'on a affaire, dans le cas du benzène, à une liaison multiple de carbone, comme dans le cas d'autres composés moins riches en hydrogène, par exemple l'hexylène, C^6H^{12}, l'hexine C^6H^{10}, etc.; mais les propriétés du benzène viennent aussitôt détruire pareille supposition. Car les composés à soudure multiple de carbone fixent très facilement les halogènes, sont facilement accessibles à l'oxydation et réagissent facilement avec le permanganate et la soude, réactif de la double liaison trouvé par Baeyer (**126**). Le benzène ne possède aucune de ces propriétés. Il fixe les halogènes, il est vrai, mais très lentement, alors que les composés à liaisons multiples de carbone le font instantanément; il est très stable vis-à-vis des oxydants et ne réagit pas avec le permanganate et la soude. On peut en conclure qu'il n'y a pas de liaison multiple de carbone dans le benzène; la liaison des atomes de carbone doit, par conséquent, être d'une nature spéciale dans ce composé.

Pour pouvoir expliquer ce mode de liaison tout à fait particulier des atomes de carbone dans le benzène, il est nécessaire de savoir, en première ligne, de quelle façon les six atomes d'hydrogène sont répartis sur les atomes de carbone. Il suffit, pour cela, de connaître les deux faits suivants : Premièrement : *il n'existe pas de produits monosubstitués isomériques du benzène;* deuxièmement : *les produits bisubstitués peuvent se présenter sous trois formes isomériques.* On ne connaît, par exemple, qu'un seul benzène monobromé, C^6H^5Br; par contre, trois benzènes dibromés, que l'on distingue par les préfixes ortho, méta et para.

De ce premier fait résulte l'*équivalence des six atomes d'hydrogène*, c'est-à-dire qu'il ne se forme qu'un seul et unique produit monosubstitué, quel que soit celui des six atomes d'hydrogène substitué dans le benzène.

Pour le benzène, trois formules sont possibles, dans lesquelles les atomes d'hydrogène sont équivalents :

$$\text{I.}\quad C^4(CH^3)^2 \qquad \text{II.}\quad C^3(CH^2)^3 \qquad \text{III.}\quad (CH)^6.$$

Voyons maintenant, avec laquelle de ces formules on peut faire concorder le *second* fait mentionné plus haut.

Un produit bisubstitué serait d'après la formule I :

$$C^4\left\{\begin{matrix} CH^2X \\ CH^2X \end{matrix}\right. \qquad \text{ou} \qquad C^4\left\{\begin{matrix} CHX^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right..$$

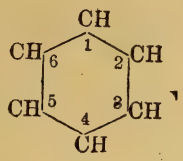
Dans ce cas, un plus grand nombre d'isomères n'est pas possible. D'après cette formule, il ne peut y avoir que deux isomères, au lieu des trois que l'on observe généralement; aussi faut-il la rejeter.

D'après la formule II, on pourrait avoir :

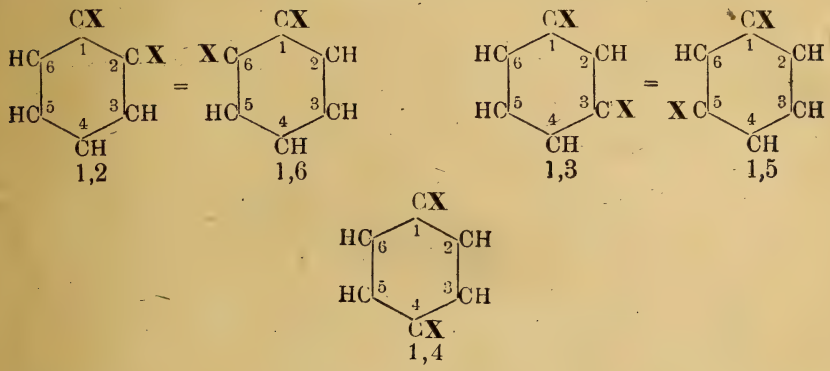
$$\begin{array}{cccc} \text{a} & \text{b} & \text{c} & \text{d} \\ C^3\left\{\begin{matrix} CHX \\ CHX \\ CH^2 \end{matrix}\right. & C^3\left\{\begin{matrix} CHX \\ CH^2 \\ CHX \end{matrix}\right. & C^3\left\{\begin{matrix} CX^2 \\ CH^2 \\ CH^2 \end{matrix}\right. & C^3\left\{\begin{matrix} CH^2 \\ CX^2, \\ CH^2 \end{matrix}\right. \end{array}$$

par conséquent, en apparence, quatre isomères. Toutefois, si les atomes d'hydrogène sont vraiment équivalents et l'on se dit que l'équivalence ne peut avoir lieu que si les liaisons des groupes CH^2 dans la molécule benzénique sont, elles aussi, absolument équivalentes, on verra que a sera $= b$ et $c = d$, autrement dit, que le nombre d'isomères possibles se limite de nouveau à deux. Il faut, par conséquent, aussi rejeter cette formule, parce qu'elle est en contradiction avec l'existence de trois produits bisubstitués isomériques. Par conséquent, il ne reste plus que la formule III, *dans laquelle chaque atome de carbone n'est uni qu'à un seul atome d'hydrogène.* Le problème de la constitution du benzène se trouve ainsi réduit à la recherche d'une formule pour un composé C^6H^6, dont chaque atome de carbone est uni à un atome d'hydrogène, formule qui satisfasse les conditions suivantes : 1° que tous les atomes d'hydrogène soient équivalents; 2° que trois produits bisubstitués soient possibles; 3° que ceux-ci ne contiennent ni doubles liaisons ni liaisons multiples. On conçoit sans grande difficulté qu'une chaîne de carbone ouverte ne peut satisfaire ces conditions; car une pareille chaîne contiendrait toujours des groupes CH aux extrémités et au milieu; il en résulterait nécessairement que les atomes

d'hydrogène ne sont pas équivalents. Si l'on admet une *chaîne fermée à six atomes de carbone :*



alors seulement il est possible de formuler l'équivalence des six atomes d'hydrogène. Une pareille disposition des groupes CH satisfait, en même temps, la seconde condition; car il est facile de voir que les composés $C^6H^4X^2$ 1,2 = 1,6; 1,3 = 1,5 et 1,4 représentent les trois isomères :

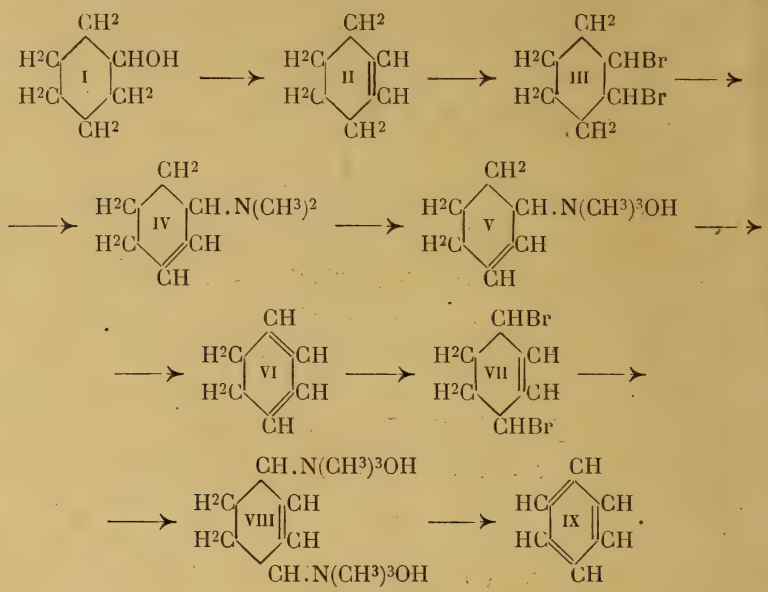


Dans les innombrables recherches concernant les dérivés benzéniques isomères, la formule hexagonale a toujours été reconnue exacte; la structure du benzène se trouve donc ainsi établie. Par contre, malgré les recherches les plus laborieuses, on n'a pu trouver de solution satisfaisante pour la structure interne de la molécule benzénique, pas plus que pour la question du mode de fixation de la quatrième unité de liaison des atomes de carbone.

Kékulé, l'auteur de la formule hexagonale, admettait l'existence de trois doubles liaisons dans le benzène (fig. 72). Or, cette formule avait deux inconvénients : elle représentait le benzène comme un corps non saturé et, d'après elle, les deux positions ortho devaient être inégales, les atomes de carbone étant reliés, d'une part, par une liaison simple, d'autre part, par une double liaison.

Willstaetter a essayé s'il n'y avait pas moyen d'arriver par synthèse à un composé C^6H^6 (cyclo-hexatriène) qui réponde réellement à la structure attribuée par Kékulé au benzène. Pour cela, il partit du cyclohexanol (I), qui perd facilement de l'eau et se transforme en cyclohexène (II). Par fixa-

tion de brome, on obtient le dibromure (III), qui, sous l'action de la diméthylamine, perd un HBr, tandis que l'autre atome Br est substitué par le radical de diméthylamine (IV).



Cette cyclohexylène-amine est alors traitée par CH^3I, puis par AgOH et l'on obtient la base V; par distillation sèche sous pression réduite (**276**), celle-ci se transforme en cyclohexadiène (VI). Le composé II aussi bien que VI présente absolument le caractère de corps non saturés. Si l'on fixe du brome sur VI, on obtient VII (voyez § **125** et ci-dessous), qui se transforme en base diammonium VIII de la même façon que l'on a obtenu V en partant de III. Sous pression fortement réduite ($0^{mm},01$), la base se décompose déjà à 0° en eau, triméthylamine et un composé IX, qui devait être le cyclohexatriène cherché, mais qui était absolument identique au benzène. Par conséquent, à chaque fois qu'une troisième double liaison devrait se former dans l'anneau hexagonal, le composé change entièrement de caractère, vu que l'état non saturé disparaît.

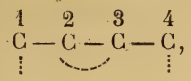
Ces inconvénients se trouvent supprimés par une modification apportée par Thiele à la formule de Kékulé.

Thiele a étudié des corps contenant deux doubles liaisons immédiatement voisines (conjuguées) (**132**); il trouva ainsi qu'un pareil système avait la propriété de se transformer, par fixation de deux atomes monovalents, en une double liaison située au milieu :

$$-CH=CH-CH=CH- + 2X \longrightarrow -CHX-CH=CH-CHX-.$$

Pour expliquer ce phénomène, Thiele admet que, dans la double liaison, toute l'affinité n'est pas utilisée, mais qu'une partie, l'*affinité résiduelle*, reste

libre aux atomes 1 et 4, se sature, par contre, aux atomes 2 et 3, ainsi que le montre le schéma suivant :



dans lequel les lignes pointillées indiquent les « valences partielles ». Entre les atomes 2 et 3 il existe donc, en somme, une double liaison qui, toutefois, est inactive, la fixation n'ayant lieu qu'à 1 et 4.

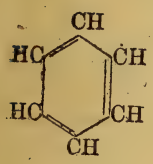


Fig. 72. Formule benzénique de Kékulé.

Fig. 73. Formule de Thiele.

Fig. 74. Formule de Baeyer.

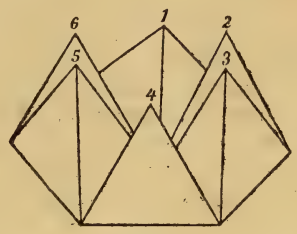
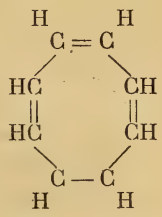


Fig. 75. Schéma stéréochimique de la formule du benzène, d'après Baeyer.

Si l'on applique l'hypothèse de Thiele à la formule de Kékulé, il en résulte qu'elle contient trois doubles liaisons inactives et pas de valences partielles libres (fig. 73); ainsi s'expliquerait que le benzène se comporte différemment aux autres composés non saturés.

Or, récemment, Willstaetter a préparé le cyclooctatétraène qui, selon Thiele, ne devrait contenir aussi que des doubles liaisons inactives. Toutefois, ce composé a un caractère absolument différent à celui du benzène, vu qu'il se trouve être fortement non saturé.



Cyclooctatétraène.

Ceci a fait mettre en évidence une nouvelle formule à liaisons *centriques*, formule établie par Baeyer (fig. 74). Les quatrièmes unités de liaison des six atomes C y sont orientées vers le centre de l'hexagone et se maintiennent ainsi en équilibre. Mais aussi vis-à-vis de cette formule on peut avoir de graves présomptions en ce qui concerne sa configuration; d'après elle, ainsi que l'indique la figure 75, les dérivés benzéniques avec deux substituants différents devraient pouvoir exister sous deux modifications; or, jusqu'à présent on n'en a trouvé aucun indice.

On a tenté de résoudre le problème par voie physico-chimique, mais on s'est buté à des contradictions, surtout dans l'étude réfractométrique, qui constitue la méthode physique la plus développée.

Lorsque deux doubles liaisons sont conjuguées, la réfraction moléculaire présente une exaltation (**132**). Ceci est encore plus marqué, lorsque trois doubles liaisons sont conjuguées, comme dans le cas de l'hexatriène, $CH^2 = CH.CH = CH.CH = CH^2$, découvert par van Romburgh. Or, dans le

cas du benzène, on n'a constaté aucune exaltation, en calculant sa réfraction moléculaire avec supposition de trois doubles liaisons ordinaires. De même, le cyclo-octatétraène ne présente aucune exaltation. La fermeture de la chaîne, dans le cas d'un anneau hexagonal et même d'un anneau octogonal, n'ayant que très peu d'influence sur la réfraction moléculaire, la disparition de l'exaltation doit, dans les deux cas, être attribuée à la disparition des affinités résiduelles. Au point de vue réfractométrique, le benzène et le cyclo-octatétraène sont équivalents, alors qu'au point de vue chimique leurs propriétés diffèrent notablement.

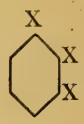
La formule de Kékulé modifiée par Thiele doit donc actuellement être considérée comme la meilleure. Dans cette formule tous les six atomes C sont situés dans un plan avec les six atomes H, comme on pourra s'en rendre compte avec facilité sur un modèle. Bien que cela soit très surprenant, l'hypothèse contraire (comme dans d'autres formules du benzène dans l'espace) a toujours le désavantage qu'il peut alors exister des images réfléchies des composés du type C^6H^4AB, images qui ne sont pas superposables et qui conduisent, par conséquent, à des isomères optiquement actifs que l'on ne put toutefois jamais obtenir.

Nomenclature et isomérie des dérivés benzéniques.

273. On classe les isomères bisubstitués en dérivés ortho, méta et para ou encore on numérote de 1 à 6 la position des substituants :

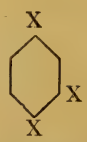
1 : 2 = 1 : 6 représente la position *ortho* ; 1 : 3 = 1 : 5 la position *méta* et 1 : 4 la position *para*.

Que les deux substituants soient égaux ou non, cela ne change rien au nombre des composés isomères. Dans le cas de trois substituants, il faut toutefois distinguer si tous les trois substituants sont égaux ou non. Dans le premier cas, il existe trois isomères :



voisin
1.2.3

symétrique
1.3.5



asymétrique
1.3.4

Lorsqu'un des substituants diffère des deux autres, le nombre d'isomères

sera plus grand ; car dans le dérivé voisin (X, Y, $X = 1 : 2 : 3$) est maintenant isomère à (X, X, $Y = 1 : 2 : 3$) et dans le dérivé asymétrique, il y a également des isoméries, suivant que le groupe différent est en position **1**, **3** ou **4**. Il est facile d'établir le nombre des isomères possibles lorsque tous les trois substituants sont différents. Dans le cas de quatre substituants égaux, il existe autant d'isomères que dans le cas de deux substituants égaux (c'est-à-dire trois) ; car les deux atomes d'hydrogène qui restent sont alors, l'un par rapport à l'autre, en position ortho, méta ou para. Nous laissons au lecteur le soin d'établir le nombre d'isomères possibles dans d'autres cas.

Lorsque le radical benzénique est uni à un alcoyle ou à un autre radical, par exemple $C^6H^5.CH^3$ ou $C^6H^5.CH^2.CH^2.CH^3$ etc., on parle d'une *chaîne latérale ;* quant au radical benzénique lui-même, on le désigne comme *noyau.* Lorsqu'il existe déjà un substituant dans le noyau, il est nécessaire, dans le cas d'une nouvelle substitution, de déterminer la position du nouveau substituant par rapport au premier ; c'est ce qu'on désigne par *détermination des positions.* Nous indiquerons plus loin (**344-348**), en détail, la façon dont elle s'effectue.

Propriétés caractéristiques des composés aromatiques.

274. Les hydrocarbures saturés de la série grasse ne sont pas attaqués par l'acide azotique concentré, ni par l'acide sulfurique concentré et très difficilement par les oxydants ; leurs dérivés halogénés réagissent très facilement. Tous ces points différencient les hydrocarbures aromatiques des hydrocarbures aliphatiques.

1° L'acide azotique concentré réagit facilement, avec formation de dérivés *nitrés :*

$$C^6H^5.\left|\overline{\underline{H+HO}}\right|NO^2 = \underset{\text{nitrobenzène}}{C^6H^5.NO^2} + H^2O.$$

Ce produit de réaction est caractérisé comme dérivé nitré (**74**) par le fait qu'il peut être réduit en composé aminé.

2° Traités par l'acide sulfurique concentré, les composés aromatiques donnent des *acides sulfoniques :*

$$C^6H^5.\boxed{H+HO}SO^3H = \underset{\text{acide benzènesulfonique}}{C^6H^5.SO^3H} + H^2O.$$

Le soufre du groupe sulfonique est fixé à un atome de carbone du noyau

benzénique ; car l'acide benzènesulfonique prend naissance aussi par oxydation du thiophénol, $C^6H^5.SH$:

$$C^6H^5.SH \longrightarrow C^6H^5.SO^3H.$$

3° Les hydrocarbures aromatiques contenant des chaînes latérales s'oxydent facilement en acides ; toute la chaîne latérale se trouve généralement supprimée dans ces conditions, sauf l'atome C directement fixé au noyau, qui est converti en carboxyle ;

4° Dans le benzène chloré et bromé, les halogènes sont si solidement fixés au *phényle* (c'est-à-dire au groupe C^6H^5) que ces composés ne se prêtent pour ainsi dire pas aux doubles décompositions (avec les alcoolates, les sels, etc.).

275. On connaît différents modes de formation des composés aromatiques au moyen des composés aliphatiques et inversement ; on en trouvera des exemples dans le chapitre sur les combinaisons hydroaromatiques (**353-358**). Nous ne citerons ici que les exemples suivants :

1° Lorsqu'on fait passer des vapeurs de corps gras volatils dans des tubes portés au rouge, il se forme aussi, à côté d'autres composés, des combinaisons aromatiques. L'acétylène, en particulier, est transformé, dans les conditions indiquées, en benzène. Inversement, la vapeur de benzène donne de l'acétylène, lorsqu'elle traverse un tube porté au rouge. Les deux réactions sont, par conséquent, incomplètes.

2° L'acétone se transforme, sous l'action de l'acide sulfurique, en *mésitylène* (triméthylbenzène 1, 3, 5) :

$$3\,C^6H^6O - 3\,H^2O = C^9H^{12}.$$

D'autres cétones encore peuvent être condensées, de manière analogue, en hydrocarbures aromatiques.

Hydrocarbures aromatiques à chaînes latérales saturées.

La fabrication du gaz d'éclairage et ses produits secondaires ; le goudron de houille.

276. La matière brute pour l'extraction des hydrocarbures aromatiques est le *goudron de houille*. Il prend naissance comme produit secondaire dans la fabrication du gaz d'éclairage.

D'autres produits de l'industrie du gaz d'éclairage sont également des substances fondamentales importantes pour la préparation industrielle de certains produits organiques; aussi allons-nous en dire quelques mots.

Le point de départ est la houille; on la chauffe progressivement dans des cornues à section ovale, finalement au rouge, en ayant soin d'activer le départ des gaz et des vapeurs au moyen d'un exhausteur. Dans les cornues reste le *coke* comme résidu solide ; on l'utilise comme combustible, ainsi que dans un grand nombre de procédés métallurgiques.

Le distillatum consiste en trois parties principales que l'on sépare au moyen d'appareils spéciaux. Ce sont : 1° des gaz (gaz d'éclairage); 2° un liquide aqueux, contenant de l'ammoniaque et d'autres substances basiques (bases pyridiques) ; 3° du goudron.

Le goudron est un liquide noir (par suite des particules de charbon en suspension), épais, à odeur caractéristique ; c'est un mélange très complexe; il contient des substances neutres, acides et basiques. Les premières consistent essentiellement en hydrocarbures, parmi lesquels les hydrocarbures aromatiques sont prépondérants. La naphtaline existe dans le goudron en proportion de 5-10 °/₀, le benzène + le toluène ensemble en proportion de 1-1.5 °/₀.

Berthelot a démontré qu'en chauffant de l'acétylène au rouge, il se formait toute une série d'hydrocarbures qu'on trouve dans le goudron; ceci se trouve confirmé par des recherches récentes de R. Meyer. Il est donc probable que l'acétylène est le produit intermédiaire.

Parmi les parties acides, l'acide carbolique est prépondérant. Les parties basiques n'existent qu'en quantité moindre.

La séparation des composants du goudron s'effectue, au point de vue industriel, en partie par voie chimique, en partie par fractionnements. On commence par soumettre le goudron à une simple distillation. La majeure partie du goudron ne peut être distillée sans décomposition ; elle reste dans l'appareil distillatoire à l'état de masse solide, noire; ce résidu est de la *poix*. On fractionne le distillatum et distingue généralement les fractions suivantes :

1° *L'huile légère*, qui passe jusqu'à 170° ;
2° *L'huile carbolique*, qui distille entre 170 et 230° ;
3° *L'huile lourde* ou *huile de créosote*, entre 230 et 270° ;
4° *L'huile d'anthracène*, qui passe au-dessus de 270°.

L'huile légère contient le benzène et ses homologues. On les sépare par distillation fractionnée. Cette huile légère ne contient toutefois qu'un

nombre restreint d'homologues et principalement le *toluène* (méthylbenzène) et le *xylène* (diméthylbenzène).

Modes de formation des hydrocarbures aromatiques.

277. 1° Synthèse de Fittig : on fait agir le sodium sur un mélange de benzène bromé (ou, d'une façon générale, d'un hydrocarbure contenant du brome au noyau) et d'un iodure ou bromure alcoolique :

$$C^6H^5 \left| \begin{matrix} Br & + & I \\ +Na & & Na \end{matrix} \right| C^2H^5 \longrightarrow \underset{\text{éthylbenzène.}}{C^6H^5 - C^2H^5.}$$

Cette réaction est analogue à la synthèse de Wurtz, mentionnée dans la série grasse (**31**).

Dans ces conditions, on obtient, comme produits secondaires, entre autres, du dialcoyle et du diphényle, $C^6H^5 - C^6H^5$. Quelquefois, la réaction s'effectue en grande partie dans ce sens; le rendement en alcoyl-benzène est, toutefois, très bon lorsqu'on part des iodures alcooliques normaux-primaires supérieurs.

2° La synthèse de Friedel et Crafts, qui est caractéristique pour la série aromatique, est basée sur une action particulière du chlorure d'aluminium (voir sa préparation *Chimie Inorganique*, 285). Lorsqu'on ajoute ce dernier à un mélange d'un hydrocarbure aromatique et d'un chlorure d'alcoyle, il se dégage une quantité abondante d'acide chlorhydrique et il se forme dans le noyau des combinaisons alcoylées :

$$C^6H^5 \boxed{H + Cl} CH^3 = HCl + C^6H^5.CH^3.$$

Le chlorure d'aluminium semble n'avoir qu'une action de contact.

La réaction ne s'arrête pas, en général, lorsqu'un seul groupe alcoyle est introduit ; mais on obtient aussi, à côté du dérivé monosubstitué, les homologues supérieurs, qui doivent être séparés par distillation fractionnée.

On a constaté, en outre, que les hydrocarbures subissaient aussi, à côté de l'action synthétique, une action destructive. Ainsi, lorsqu'on traite $C^6H^5.CH^3$ par le chlorure d'aluminium, on obtient, d'une part, du benzène C^6H^6, d'autre part, du xylène $C^6H^4(CH^3)^2$. Les groupes alcoyles de l'un des hydrocarbures se trouvent ainsi transportés sur l'autre. Dans le cas des hydrocarbures aromatiques contenant nombreuses chaînes latérales, on arrive aussi à ce résultat par l'action de l'acide sulfurique concentré.

En ce qui concerne le mécanisme de la réaction de Friedel et Crafts, les opinions étaient très partagées, parce qu'elle s'effectue de manières si diverses. Ainsi, dans quelques cas, il ne faut qu'une certaine quantité de $AlCl^3$ pour amorcer la réaction ; dans d'autres cas, au contraire, il faut pour 1 mol. des substances entrant en réaction au moins 1 mol. $AlCl^3$. D'après les recherches de Boeseken, on doit néanmoins toujours considérer la réaction comme une catalyse sous l'influence de $AlCl^3$; car dans les cas où il faut employer une grande quantité de $AlCl^3$, il se forme une combinaison entre $AlCl^3$ et les composés en réaction, ce qui rend la majeure partie du catalyseur inefficace.

3° Comme les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques prennent naissance par distillation des sels de chaux des acides aromatiques en présence de chaux sodée :

$$C^6H^5.\boxed{CO^2ca + ca.O}H = C^6H^6 + CO^3Ca.$$

4° Le benzène et ses homologues peuvent être régénérés en chauffant les acides sulfoniques correspondants avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. La scission du groupe sulfonique est activée par un courant de vapeur d'eau surchauffée :

$$C^6H^3(CH^3)^2\boxed{SO^3H + HO}H = C^6H^4(CH^3)^2 + SO^4H^2.$$

Cette méthode a été employée pour la séparation des hydrocarbures aromatiques et des paraffines. Si l'on chauffe un pareil mélange en présence d'acide sulfurique concentré, les premiers seulement sont transformés en acides sulfoniques, tandis que les paraffines ne sont pas attaquées et peuvent, grâce à leur insolubilité, être séparées mécaniquement des acides sulfoniques solubles dans l'eau.

Étant donné que la tendance à la formation d'acides sulfoniques est assez variable dans les hydrocarbures aromatiques, cette méthode peut être utilisée aussi pour séparer ces composés les uns des autres (**278**).

5° En chauffant ensemble de l'alcool, un hydrocarbure aromatique et du chlorure de zinc à 270-300°. Ce dernier agit dans cette réaction comme déshydratant :

$$C^6H^5\boxed{H + HO}.C^5H^{11} = C^6H^5.C^5H^{11} + H^2O.$$

Propriétés physiques.

278. La plupart des hydrocarbures à chaîne latérale saturée sont, à température ordinaire, des liquides incolores, très réfringents, à odeur caractéristique. Ils ne sont pas miscibles à l'eau, mais à l'alcool absolu.

Voici quelques-unes de leurs propriétés physiques :

NOM	FORMULE	POINT d'ébullition	Poids spécifique
Benzène.	C^6H^6	80.4°	0.874 (20°)
Toluène.	$C^6H^5.CH^3$	110°	0.869 (16°)
m-Xylène.	$C^6H^4.(CH^3)^2$	139°	0.881 (0°)
Mésitylène	$C^6H^3(CH^3)^3$ (1, 3, 5)	164°	0.865 (14°)
Éthylbenzène	$C^6H^5.C^2H^5$	136°	0.883 (0°)
Isopropylbenzène (cumène).	$C^6H^4.CH(CH^3)^2$	153°	0.866 (16°)
p-Méthylisopropylbenzène (cymène)	$C^6H^5.CH^3.CH(CH^3)^2$	175°	0.856 (20°)

Les points d'ébullition des dérivés benzéniques isomères de position sont, en général, très voisins les uns des autres. Par contre leurs points de fusion présentent des différences considérables. Dans toute la série aromatique, les dérivés para possèdent presque toujours le point de fusion le plus élevé.

Le *benzène*, C^6H^6, a été découvert par Faraday, en 1825, dans un liquide obtenu par compression du gaz d'éclairage ; il fond à + 5°,4. Par congélation on l'obtient à l'état de pureté. Le toluène, au contraire, ne se solidifie qu'à — 93° ; les autres homologues également possèdent des points de fusion généralement très bas.

Le *xylène* (diméthylbenzène) existe en trois isomères ; le métaxylène forme la partie principale (70-85 °/₀) du xylène du goudron.

Ces trois isomères ayant des points d'ébullition très voisins (o-xylène 142°, m-xylène 139°, p-xylène 138°) (voyez ci-dessus), leur séparation ne peut s'effectuer par distillation fractionnée. On y arrive au moyen de leurs acides sulfoniques. Sous l'action de l'acide sulfurique à température ordinaire, le m- et o-xylène passent seuls en solution (à l'état d'acides sulfoniques), tandis que le p-xylène reste inattaqué. Les acides sulfoniques des dérivés méta et ortho peuvent être séparés par cristallisation fractionnée de leurs sels de sodium.

Le *cymène* ou p-méthylisopropylbenzène $C^6H^4{}^{CH.(CH^3)^2\,1}_{CH^3\quad 4}$, est en rapport étroit avec les terpènes, $C^{10}H^{16}$, et les camphres, $C^{10}H^{16}O$, dont on peut l'extraire de différentes manières. On le trouve aussi dans quelques essences éthérées, telles que l'*essence de cumin*, de *thym*, d'*eucalyptus*, etc.

Dérivés monosubstitués des hydrocarbures aromatiques.

I. Dérivés monohalogénés.

279. On n'obtient pas de produits de substitution par combinaison directe du benzène avec les halogènes. Le fluor agit très énergiquement sur le benzène ; il y a décomposition complète de la molécule, avec formation de HF et CF^4. Le chlore et le brome commencent par se dissoudre dans le benzène et donnent ensuite des produits d'addition $C^6H^6Cl^6$ et $C^6H^6Br^6$, réaction qui se trouve favorisée par la lumière solaire. Enfin, l'iode est sans action aucune, sauf à température très élevée. Lorsqu'on veut substituer un hydrogène du benzène par du chlore ou du brome, il faut ajouter un catalyseur ; à cet effet, on emploiera avantageusement le chlorure ou bromure de fer. Ainsi, pour la préparation du benzène bromé, on additionne le benzène sec d'un peu de fer pulvérisé et verse goutte à goutte du brome, en ayant soin de refroidir ; il y a d'abord formation de $FeBr^3$, suivie de formation de bromobenzène, C^6H^5Br, avec dégagement d'acide bromhydrique. Pour préparer le benzène iodé, on chauffe le benzène avec de l'iode et de l'acide iodique en tube scellé ; le rôle de l'acide iodique consiste à oxyder l'acide iodhydrique qui prend naissance en iode, car HI retransformerait le C^6H^5I formé en benzène. Dans le cas des homologues du benzène, il faut avoir également recours à un catalyseur (Fe), lorsqu'il s'agit de remplacer l'hydrogène du noyau par du chlore ou du brome. Voir un autre mode de préparation des benzènes halogénés au § **297**.

Dans le benzène monohalogéné, l'atome d'halogène n'entre que très difficilement en réaction. On peut le chauffer en présence des alcalis, du sulfhydrate de potassium, du cyanure de potassium, d'ammoniaque, etc., en solution aqueuse ou alcoolique, sans que l'atome d'halogène n'entre en réaction. Il faut une attaque très énergique, par exemple l'action du méthylate de Na sur le dérivé halogéné, à 220°, pour remplacer l'atome d'halogène par OCH^3. La substitution du chlore ou du brome par NH^2 s'effectue en présence de sulfate de cuivre. Lorsqu'on chauffe par exemple C^6H^5Cl avec une solution concentrée d'ammoniaque contenant une petite quantité de ce sel, en autoclave à environ 180°, il se forme de l'aniline, $C^6H^5NH^2$.

Il semble, par conséquent, que l'halogène possède ici, grâce à sa position dans le noyau, une toute autre fonction que dans les alcoylhalogènes non saturés, dans lesquels l'halogène se trouve fixé directement à un atome C à double liaison (**125**).

La synthèse de Fittig est un des rares cas dans lesquels la transposition s'effectue facilement. Chose curieuse, le magnésium agit sur le benzène

bromé en solution dans l'éther de la même façon que sur un alcoylhalogène (**81**). La solution contient le composé C^6H^5MgBr, au moyen duquel on peut obtenir des alcools tertiaires contenant le groupe C^6H^5, absolument comme dans la série grasse (**110**).

Le *benzène monochloré*, C^6H^5Cl, est un liquide incolore, qui bout à 132° sans se décomposer ; son poids spécifique est de 1.106 à 20°.

Le *benzène monobromé* bout à 157° ; poids spécifique 1.491 à 20°.

Le *benzène monoiodé* bout à 188° ; son poids spécifique est de 1.861 à 0°. Il brunit à l'air par suite de la mise en liberté d'iode.

L'iodobenzène, de même que d'autres composés iodés au noyau, possède la propriété de fixer deux atomes de chlore et de se transformer ainsi en iodochlorures du type $C^6H^5.ICl^2$; lorsqu'on fait digérer ces derniers dans les alcalis, ils donnent des corps amorphes, jaunes, appelés *dérivés iodosés*. L'iodosobenzène, par exemple, répond à la formule $C^6H^5.IO$. Lorsqu'on chauffe ces composés ou qu'on les oxyde par le chlorure de chaux, ils se transforment en *dérivés iodylés :*

$$\underset{\text{iodosobenzène}}{2\,C^6H^5IO} = C^6H^5I + \underset{\text{iodylobenzène}}{C^6H^5.IO^2};\quad C^6H^5IO + O = C^6H^5IO^2.$$

L'*iodylobenzène* est cristallisé et explose quand on le chauffe. La retransformation facile de ces corps en benzène iodé est probante pour la structure indiquée ci-dessus. Ainsi, dans le cas de l'iodosobenzène, elle s'effectue déjà rien que sous l'action de l'iodure de potassium, dans le cas de l'iodylobenzène sous l'influence de l'eau oxygénée avec dégagement d'oxygène. Si, dans ces composés, l'oxygène était fixé au noyau benzénique, une retransformation aussi facile en benzène iodé ne serait pas possible.

Lorsqu'on fait agir du chlore ou du brome sur du toluène, en présence de fer (ou d'aluminium), on obtient de l'ortho- et du parachloro- ou bromotoluène.

II. Dérivés mononitrés.

280. Une des différences caractéristiques entre les composés aromatiques et aliphatiques consiste, ainsi que nous l'avons dit (**274**), dans le fait que les composés aromatiques sont transformés par l'acide azotique concentré directement et intégralement en composés nitrés. Ceci est aussi le seul procédé de préparation des composés nitrés aromatiques.

A cet effet, on introduit ordinairement la substance à nitrer dans un mélange d'acides sulfurique et azotique concentrés ; c'est que dans la nitration il y a formation d'eau :

$$C^6H^5\boxed{H + HO}NO2 = C^6H^5.NO^2 + H^2O,$$

qui dilue l'acide azotique et le rend ainsi moins efficace ; l'acide sulfurique rend cette eau inoffensive. Ceci s'explique probablement de cette façon, que par suite de la dilution il y a ionisation de l'acide azotique, alors que

la nitration réclame l'acide non ionisé, son groupe hydroxyle devant former de l'eau avec un atome d'hydrogène du benzène. Souvent, on emploie aussi l'acide azotique fumant (poids spécifique 1.52). L'introduction des groupes nitro s'effectue d'autant plus facilement qu'il y a plus de groupes alcoyles fixés au noyau benzénique.

Les composés mononitrés sont des corps très stables, qui distillent sans décomposition ; leur groupe nitro est très solidement fixé. Dans les composés nitrés aromatiques, aucun hydrogène n'est remplaçable par du métal, comme c'en est le cas dans les composés nitrés primaires et secondaires de la série grasse. Car le groupe nitro se trouve ici en liaison tertiaire, de sorte qu'il n'y a plus d'atome d'hydrogène à l'atome de carbone auquel ce groupe est fixé ; la condition primordiale pour une substitution de ce genre fait donc défaut (**75**). Par réduction des composés nitrés on obtient des amines ; on peut ici, non pas comme dans le cas des composés nitrés de la série grasse, mener la réduction de telle façon qu'il soit possible d'isoler des produits intermédiaires (**290**).

Les composés mononitrés sont, en général, faiblement colorés en jaune ; ils possèdent une odeur agréable, sont généralement liquides, plus lourds que l'eau, presque insolubles dans celle-ci et entraînables dans la vapeur d'eau.

Le *nitrobenzène* se prépare en grand dans les fabriques d'aniline par nitration du benzène au moyen d'un mélange d'acides azotique et sulfurique. Une fois la réaction terminée, on sépare le nitrobenzène surnageant de l'acide sulfurique, qui ne contient plus que des traces d'acide azotique ; on lave à l'eau et distille dans la vapeur d'eau, d'abord dans le but de le purifier et principalement pour le séparer du dinitrobenzène.

Le nitrobenzène est un liquide jaunâtre. Il possède une odeur rappelant l'essence d'amandes amères ; aussi l'emploie-t-on comme parfum, surtout dans la fabrication des savons bon marché. Il bout à 208°, fond à 5.5° ; son poids spécifique est de 1.204 à 20°. Il est vénéneux, surtout à l'état de vapeur.

Nitrotoluène. — En nitrant le toluène, on obtient simultanément les dérivés ortho et para, alors qu'il ne se forme que quelques 0/0 du dérivé méta. On obtient, dans ce cas, une plus grande quantité du dérivé ortho que du dérivé para ; en nitrant à 0°, par exemple, il se forme 58.8 0/0 d'ortho, 36.8 0/0 de para et 4.40/0 de métanitrotoluène. Mais dans la plupart des cas, quand les dérivés ortho et para prennent naissance simultanément, c'est l'isomère para qui se produit en plus grande quantité. L'orthonitrotoluène est liquide et fond à — 3.4° ; le p-nitrotoluène est solide (point de fusion 51.4°). La séparation de ces isomères se fait par congélation systématique, com

binée à la distillation fractionnée. La figure 76 représente la courbe de solidification des mélanges de o- et p-nitrotoluène (Chimie Inorganique, 237). Le produit de nitration contenant environ 40 0/0 de dérivé para, son point de solidification sera situé sur la branche para de la courbe, de sorte que, par refroidissement, ce sera le p-nitro toluène qui cristallisera. On peut le séparer du liquide restant par filtration (ou, dans l'industrie, par centrifugation). Dans la distillation fractionnée de cette huile, c'est d'abord l'o nitrotoluène qui passe (point d'ébullition 218°), ensuite le dérivé para (point d'ébullition 234°). En répétant plusieurs fois la distillation fractionnée et alternant avec la congélation, la première fraction deviendra tellement riche en dérivé ortho que sa teneur sera située sur la branche ortho de la courbe de solidification, de sorte que, par réfrigération, ce sera alors l'orthonitrotoluène qui cristallisera.

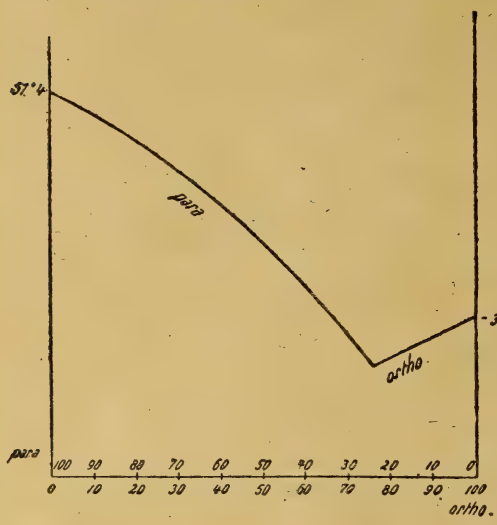


Fig. 76.
Courbe de solidification de l'ortho- et paranitrotoluène.

III. Acides monosulfoniques.

281. Nous avons déjà indiqué au § **274** le mode de préparation de ces composés : ils prennent naissance par l'action de l'acide sulfurique concentré sur les composés aromatiques. Les sels de baryum et de calcium des acides sulfoniques, qui sont facilement solubles dans l'eau, permettent la séparation de l'excès d'acide sulfurique ; on procède, à cet effet, d'une manière analogue que pour la séparation des acides éthylsulfurique et sulfurique (**60**). Une seconde méthode consiste à ajouter du sel marin à la solution concentrée du mélange d'acide sulfurique et d'acide sulfonique jusqu'à saturation; le sel de sodium de l'acide sulfonique se dépose, dans ces conditions, à l'état solide ; on en retire l'acide sulfonique libre par dissolution dans l'eau, addition de la quantité calculée d'acide minéral et épuisement par l'éther.

Les acides sulfoniques libres sont des substances cristallisées, incolores, souvent hygroscopiques et très solubles dans l'eau. Ainsi que nous l'avons

dit au § **277**, **4**, on peut en extraire les hydrocarbures aromatiques par l'action de la vapeur d'eau surchauffée ou par l'acide chlorhydrique à haute température.

Les sels des acides sulfoniques cristallisent, en général, avec facilité et peuvent servir à la purification des acides correspondants.

Par l'action de PCl^5, on obtient les chlorures d'acides :

$$C^6H^5.SO^2.OH \longrightarrow C^6H^5.SO^2Cl,$$

que l'on peut aussi préparer directement par l'action de l'acide chlorosulfonique sur les hydrocarbures aromatiques :

$$C^6H^5 + SO^3HCl = C^6H^5SO^2Cl + H^2O.$$

Ces *sulfochlorures* sont très stables vis-à-vis de l'eau froide, au contact de laquelle ils ne se retransforment que lentement en acides sulfoniques. Le sulfochlorure de benzène fond à 14.5° ; comme tous ces composés, il possède une odeur fort désagréable.

En traitant les chlorures par un excès de solution ammoniacale concentrée, on obtient les *sulfamides :*

$$C^6H^5.SO^2Cl \longrightarrow C^6H^5.SO^2NH^2.$$

Le sulfochlorure passe d'abord en solution ; par addition d'acide, la sulfamide se trouve précipitée.

Les sulfamides sont des substances bien cristallisées; la détermination de leur point de fusion rend souvent de grands services, lorsqu'il s'agit d'identifier un hydrocarbure aromatique. Grâce au caractère fortement négatif du groupe $C^6H^5.SO^2$, les atomes d'hydrogène du groupe NH^2 sont remplaçables par des métaux. Les sulfamides sont, par conséquent, solubles dans les alcalis et dans l'ammoniaque.

Par réduction prolongée des acides sulfoniques, on obtient les *thiophénols*, $C^6H^5.SH$, qui inversement, par oxydation, peuvent être retransformés en acides sulfoniques.

Le groupe sulfonique est remplaçable par de l'hydroxyle ou du cyanogène ; voyez § **282** et **301**.

IV. Phénols monovalents.

282. Par phénols on entend des composés qui dérivent des hydrocarbures aromatiques par substitution d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du noyau par des groupes hydroxyles. Le phénol, C^6H^5OH, et quelques-uns de ses homologues (crésol, etc.), se rencontrent dans le goudron

de houille; lorsqu'on soumet ce dernier à la distillation fractionnée, ils s'amassent dans l'huile de créosote. On les extrait de ces produits de distillation en les agitant avec un alcali qui dissout les phénols, tandis que les hydrocarbures ne se dissolvent pas. Dans cette solution alcaline, les phénols sont précipités par l'acide sulfurique et séparés ensuite par distillation fractionnée. C'est ainsi qu'on extrait la majeure partie du phénol commercial.

Le phénol et ses homologues peuvent encore se préparer de la façon suivante :

1° Par fusion d'un sel sulfoné avec un alcali :

$$C^6H^5.SO^3K + 2KOH = C^6H^5.OK + K^2SO^3 + H^2O.$$

2° Par l'action de l'acide azoteux sur les amines aromatiques, réaction qui est analogue à un mode de formation des alcools dans la série grasse (**72**). Mais, tandis que l'amine aliphatique donne directement de l'alcool, on peut isoler, dans ce cas, des produits intermédiaires très importants, les *composés de diazonium* (**296**).

283. Les phénols peuvent, jusqu'à un certain point, être comparés aux alcools tertiaires, dans lesquels le groupe hydroxyle se trouve également fixé à un atome de carbone qui, de son côté, est soudé à trois autres atomes de carbone, sauf que dans les phénols une de ces liaisons est de nature particulière (**272**). Ils ne peuvent, par conséquent, pas plus que les alcools tertiaires, être oxydés en aldéhydes, cétones ou acides à même nombre d'atomes de carbone. Dans les phénols, on retrouve une grande partie des fonctions alcooliques de la série grasse; ainsi, ils sont susceptibles de donner des éthers-oxydes par l'action d'un alcoyl-halogène sur leur dérivé sodé. De plus, ils donnent des éthers-sels, par exemple un acétate avec le chlorure d'acétyle; sous l'action de PCl^5, le groupe OH est remplacé par Cl, quoique pas aussi facilement que dans la série grasse. Mais, en dehors de ces fonctions alcooliques, les phénols possèdent encore des propriétés spéciales, qui sont dues à leur caractère plus fortement acide. Nous avons vu, à propos de la précipitation des phénols dans l'huile carbolique, que ces composés étaient solubles dans les alcalis; on obtient des phénolates, par exemple $C^6H^5.ONa$. Les alcools de la série grasse ne possèdent pas ces propriétés au même degré; ceux qui ne se dissolvent pas dans l'eau sont aussi insolubles dans les alcalis et ne donnent des alcoolates que lorsqu'on les traite par les *métaux alcalins*. Ces propriétés plus fortement acides des phénols ne peuvent être attribuées qu'au groupe phényle; *celui-ci possède, par conséquent, un caractère plus fortement négatif que le groupe alcoyle.*

Les phénols ne sont d'ailleurs que des acides extrêmement faibles ; leur solution aqueuse n'est que très peu conductrice et les phénolates sont déjà décomposés par l'acide carbonique.

L'influence du groupe phényle sur les propriétés de l'hydroxyle est donc très manifeste ; inversement, l'influence qu'exerce le groupe hydroxyle sur le noyau benzénique n'est pas moins grande. Dans ce dernier, les autres atomes d'hydrogène se substituent bien plus facilement. Tandis que le benzène n'est pas attaqué par le brome, à température ordinaire, le phénol donne instantanément un précipité de *tribromophénol*, lorsqu'on traite sa solution aqueuse par l'eau de brome ; cette réaction est tellement complète qu'on s'en sert même pour le dosage du phénol. Tandis que pour transformer le benzène en nitrobenzène, il faut employer de l'acide azotique concentré, le phénol se transforme en *nitrophénol*, déjà sous l'action de l'acide azotique étendu. Les oxydants attaquent aussi plus facilement les phénols que les hydrocarbures aromatiques.

Lorsqu'on les chauffe avec du chlorure de zinc ammoniacal, le groupe OH est substitué par NH^2. Ce qui caractérise les phénols est la coloration d'un violet intense qui se produit, lorsqu'on traite leur solution aqueuse par le chlorure ferrique ; elle est due, vraisemblablement, à la formation d'un sel ferrique du phénol. Distillés sur de la poudre de zinc, les phénols sont réduits en hydrocarbures correspondants.

284. Le *phénol*, appelé généralement *acide carbolique*, forme une masse cristalline incolore, composée de longues aiguilles. Il fond à 39,6° et bout à 181°. Son odeur particulière est caractéristique. Grâce à ses propriétés antiseptiques, il était employé autrefois en chirurgie, dans le pansement de Lister ; depuis l'introduction des procédés aseptiques, on l'a remplacé par les crésols et le sublimé ($HgCl^2$). Le phénol se dissout dans 15 parties d'eau à 16°. Inversement, il peut lui-même dissoudre de l'eau : par suite du faible poids moléculaire de l'eau et de l'abaissement moléculaire considérable du point de congélation du phénol (=75), il suffit de quelques 0/0 pour obtenir le phénol liquide à température ordinaire. Car il résulte de l'équation $AM=75$, dans laquelle M est le poids moléculaire de l'eau (=18), que A, c'est-à-dire l'abaissement du point de congélation en présence de 1 0/0 d'eau, est d'environ 4.2°.

Les toluènes hydroxylés, $CH^3.C^6H^4.OH$, portent le nom de *crésols ;* on les trouve dans le goudron de houille, mais généralement on les prépare au moyen des composés aminés ou des acides sulfoniques correspondants. Par oxydation, ils sont complètement décomposés ; mais si l'on substitue l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle par de l'alcoyle ou de l'acétyle,

on peut les oxyder, comme le toluène lui même, en acide correspondant. Avec l'eau de brome, les crésols réagissent de la même façon que le phénol. Disons encore que le paracrésol, CH^3 OH, se trouve dans les produits de putréfaction de l'albumine.

Le *thymol*, qui s'emploie principalement comme antiseptique dans les eaux dentifrices, ainsi que pour le pansement des plaies, est un oxycymène :

$$C^6H^3.\underset{1}{CH^3}.\underset{3}{OH}.\underset{4}{CH}(CH^3)^2.$$

Dans l'urine, on rencontre des éthers sulfuriques acides des phénols (la littérature médicale les désigne souvent encore par « acides sulfuriques accouplés »). Ils prennent naissance dans l'intestin, par putréfaction de l'albumine ; car leur quantité marche de pair avec l'intensité de ce phénomène.

Ethers-oxydes.

285. On peut diviser les éthers-oxydes en éthers-oxydes mixtes gras-aromatiques, tels que l'*anisol*, $C^6H^5.O.CH^3$, et éthers-oxydes aromatiques proprement dits, tels que l'*éther phénylique*, $C^6H^5.O.C^6H^5$. Le mode de préparation des premiers a déjà été mentionné plus haut : action d'un alcoyl-halogène sur un phénolate :

$$C^6H^5.\boxed{Na + I}C^2H^5 = C^6H^5.O.C^2H^5.$$

Les éthers-oxydes aromatiques proprement dits ne peuvent être préparés de cette façon, à cause du peu de mobilité de l'halogène du noyau (**279**). L'éther phénylique s'obtient en faisant passer de la vapeur de phénol sur de l'oxyde de thorium chauffé au rouge :

$$C^6H^5\boxed{OH + H}OC^6H^5 = C^6H^5.O.C^6H^5 + H^2O.$$

Les éthers-oxydes sont des corps stables, dont les propriétés présentent de grandes analogies avec les éthers-oxydes aliphatiques proprement dits. D'autre part, ils réagissent souvent tout comme des hydrocarbures aromatiques. Lorsqu'on les chauffe avec un acide halogéné à température élevée, ils régénèrent le phénol et l'alcoyl-halogène :

$$C^6H^5OCH^3 + HI = C^6H^5.OH + CH^3I.$$

Toutefois, les éthers-oxydes aromatiques proprement dits, comme l'éther phénylique, ne sont pas scindés par l'acide iodhydrique même à 250°.

L'*anisol*, $C^6H^5.O.CH^3$, est liquide et bout à 155° ; il se prépare par l'action du phénolate de Na sur le diméthylsulfate. Le *phénétol*, $C^6H^5.O.C^2H^5$, est aussi liquide et bout à 172° ; tous deux possèdent une odeur caractéristique.

V. Dérivés monoaminés.

286. Les amines de la série aromatique, qui contiennent le groupe amino au noyau, se préparent presque toutes par réduction des dérivés nitrés correspondants, réduction qui peut s'effectuer de différentes manières. On peut aussi préparer les amines en chauffant les phénols avec du chlorure de zinc ammoniacal à 300°.

Les amines aromatiques sont des liquides incolores, à points d'ébullition élevés ou des corps solides à odeur particulière. Elles sont peu solubles dans l'eau ; leur poids spécifique est environ 1 ; leur point d'ébullition est situé au dessus de 180°. Contrairement aux amines de la série grasse, qui forment des bases plus fortes que l'ammoniaque, les amines aromatiques ne fournissent que des bases faibles ; ainsi, leur solution aqueuse ne bleuit pas le papier tournesol rouge et n'est, pour ainsi dire, pas du tout conductrice ; toutefois, elle forme des sels qui présentent une réaction acide. L'influence du groupe phényle (dont nous avons déjà pu constater le caractère négatif dans le phénol) sur le groupe amino est donc très manifeste. On le constate principalement à la di- et triphénylamine. La première est encore susceptible de donner des sels avec les acides forts, sels qui, cependant, sont complètement hydrolysés par l'eau, tandis que la seconde ne se combine presque plus aux acides.

L'hydrolyse des sels de la diphénylamine s'observe très nettement au picrate. Ce sel est brun, l'acide picrique jaune et la diphénylamine incolore. Le sel et la base libre sont presque insolubles dans l'eau, l'acide picrique au contraire est assez soluble. L'équilibre hydrolytique se trouve représenté ainsi :

$$\text{Sel} + \text{eau} \rightleftharpoons \text{acide} + \text{base}.$$

Dans la solution aqueuse la concentration du sel et de la base sera constante, vu qu'elle est constamment saturée de ces composés qui se déposent à l'état solide au fond du récipient. Si l'on emploie l'eau en grande quantité, on pourra la considérer également comme étant constante. L'application de la loi de l'action des masses indique dans ce cas que la concentration de l'acide = const.

Ceci signifie qu'en présence de diphénylamine la concentration de saturation de l'acide picrique est constante ; car, si l'on introduit une plus grande quantité d'acide dans la solution, il s'en sépare de nouveau en donnant le sel difficilement soluble. A 40°,6 cette concentration est de 13 gr. par litre. Le sel est alors complètement hydrolysé, c'est-à-dire qu'au fond du vase s'est

déposé de la diphénylamine blanche. Si l'on augmente la concentration, la base deviendra brune, par suite de la formation du sel, jusqu'à ce que la solution contienne de nouveau 13 gr. d'acide par litre.

L'influence qu'exerce le groupe amino sur le noyau benzénique est comparable à celle de l'hydroxyle, en ce sens que, dans les dérivés aminés, les atomes d'hydrogène du noyau sont aussi substitués plus facilement que dans le benzène lui-même. Ainsi, lorsqu'on traite l'aniline par de l'eau de brome, il se forme aussitôt de la tribromaniline. De plus, les amines sont aussi oxydées plus facilement que les hydrocarbures.

Dans les amines aromatiques primaires, par exemple $C^6H^5.NH^2$, l'hydrogène du groupe amino est remplaçable par de l'alcoyle, de la même façon que dans les amines primaires de la série grasse. Ici aussi, la substitution se fait sous l'action d'un alcoyl-halogène :

$$C^6H^5.NH^2 + CH^3I = C^6H^5.NHCH^3.HI.$$

On connaît non seulement des amines aromatiques secondaires et tertiaires, mais aussi des bases ammoniums quaternaires, par exemple $C^6H^5.N(CH^3)^3.OH$; qui possèdent des propriétés fortement basiques.

Les *anilides* dérivent de l'aniline et de ses homologues; ce sont des amides acides dans lesquelles un atome d'hydrogène du groupe amino est substitué par un radical aromatique, par exemple l'*acétanilide*, $C^6H^5.NH.COCH^3$. Pour obtenir ces anilides, il suffit de faire bouillir l'aniline avec un acide ; ainsi, l'acétanilide prend naissance quand on chauffe l'aniline avec de l'acide acétique :

$$C^6H^5NH\boxed{H + HO}OC.CH^3 = C^6H^5NH.CO.CH^3 + H^2O.$$

Quand on fait bouillir les anilides avec des lessives ou acides minéraux étendus, elles se scindent facilement en leurs composants, tout comme les amides acides de la série aliphatique.

Les aldéhydes aromatiques réagissent sur les amines aromatiques avec élimination d'eau :

$$C^6H^5CHO + H^2NC^6H^5 = C^6H^5CH = NC^6H^5 + H^2O.$$

benzalaniline

Avec les aldéhydes aliphatiques on obtient des produits complexes.

Les amines aromatiques *primaires* donnent la réaction de la carbylamine et se transforment, sous l'action de l'acide azoteux, en composés diazoïques (**296**).

287. L'*aniline*, $C^6H^5NH^2$, a été préparée d'abord par distillation sèche de l'indigo (*anil* en portugais). Dans la préparation industrielle, on met du nitrobenzène en contact avec de la tournure de fer et de l'acide chlorhydrique dans des cylindres en fonte, munis d'agitateurs :

$$C^6H^5.NO^2 + 3Fe + 6HCl = C^6H^5.NH^2 + 2H^2O + 3FeCl^2.$$

Chose curieuse, pour la réduction, ce procédé exige bien moins d'acide chlorhydrique (la quarantième partie seulement) que ne l'indique la réaction. Ceci provient de ce que la réduction peut avoir lieu aussi sous l'action de la tournure de fer et de l'eau en présence du chlorure ferrique formé. Une fois la réaction terminée, on ajoute de la chaux et distille l'aniline dans la vapeur d'eau. L'aniline s'obtient aussi par électroréduction du nitrobenzène, voir § **293.** Voir au § **279** la préparation à partir du benzène chloré.

L'aniline est un liquide incolore, qui ne brunit pas à l'air lorsqu'il est tout à fait pur ; la coloration paraît être due à des traces de matières sulfurées. Le point d'ébullition de l'aniline est à 189° ; son poids spécifique est 1.024 à 16°. Elle est peu soluble dans l'eau.

Avec la formaldéhyde, l'aniline donne un produit de condensation caractéristique, difficilement soluble, appelé anhydroformaldéhyde-aniline $(C^6H^5N=CH^2)^3$ (point de fusion 40°) ; la formation de ce composé peut servir pour l'identification de la formaldéhyde et de l'aniline (**116**).

L'aniline, en solution aqueuse, est colorée en violet intense par une solution de chlorure de chaux. Il se forme probablement d'abord de la phénylamine chlorée, C^6H^5NHCl, de même que l'ammoniaque donne l'amine chlorée, NH^2Cl (*Chimie Inorganique*, **111**). La phénylamine chlorée se condense ensuite avec l'aniline pour donner des composés colorés. Le bichromate de potassium colore la solution acide d'un sel d'aniline en vert foncé ou en noir. Ces deux réactions, ainsi que celle sur la lignine (**225**), permettent de caractériser l'aniline ; surtout la réaction du chlorure de chaux est très nette. Pour l'oxydation de l'aniline, consultez le § **328.**

L'*o*- et la *p*-*toluidine*, $CH^3.C^6H^4.NH^2$, prennent naissance par réduction des nitrotoluènes correspondants ; l'orthotoluidine est liquide, de paratoluidine solide (point de fusion 45°). On peut les séparer grâce à la différence de solubilité de leurs oxalates. Les dérivés monamidés des xylènes portent le nom de *xylidines*.

Amines secondaires.

288. Les amines secondaires purement aromatiques, dont le représentant le plus simple est la *diphénylamine*, $C^6H^5.NH.C^6H^5$ (point de fusion

54°, point d'ébullition 310°), prennent naissance lorsqu'on chauffe les chlorhydrates des amines primaires avec les amines libres :

$$C^6H^5 \boxed{NH^2HCl + H} HNC^6H^5 = NH^4Cl + HN(C^6H^5)^2.$$

La diphénylamine est un réactif très sensible de l'acide azotique ; à cet effet, on ajoute à la substance à analyser une solution de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré. La présence de l'acide azotique ou azoteux se manifeste par une coloration bleue intense. Toutefois, cette réaction ne peut servir à déceler l'acide azotique que lorsqu'il n'y a pas d'autres corps oxydants en présence ; car la diphénylamine donne également une coloration bleue avec l'eau de brome, le permanganate de potassium, l'eau oxygénée, etc.

Nous avons déjà parlé (**286**) de la préparation des amines mixtes grasses-aromatiques, telle que la méthylaniline, $C^6H^5NHCH^3$. Ici non plus, l'action de l'iodure alcoolique sur l'aniline ne s'arrête pas à la substitution d'un seul hydrogène du groupe NH^2 par de l'alcoyle, de sorte qu'on obtient généralement un mélange d'amine primaire restée intacte, d'amines secondaire et tertiaire. Pour obtenir de l'amine secondaire pure, il est donc préférable de substituer d'abord un atome d'hydrogène du groupe amino par des radicaux acides, par exemple de l'acétyle, puis on traite ce dérivé acétylé par un iodure alcoolique.

Ainsi, pour préparer la *méthylaniline*, $C^6H^5.NHCH^3$, on procède de la façon suivante : on transforme l'aniline, par ébullition en présence d'acide acétique, en *acétanilide*, $C^6H^5.NHCOCH^3$. Dans celle-ci, l'atome fixé à l'azote est remplaçable par du sodium. On traite ensuite le composé $C^6H^5.NNaCOCH^3$ par l'iodure de méthyle et obtient ainsi la *méthylacétanilide*, $C^6H^5N(CH^3)COCH^3$, qui, par saponification avec les alcalis, fournit la monométhylaniline.

Lorsqu'on traite les amines secondaires de la série aromatique par l'acide azoteux, elles donnent, comme celles de la série grasse, facilement des nitrosamines. Quand on chauffe ces composés avec du phénol et de l'acide sulfurique, qu'on verse dans de l'eau et sursature par une lessive alcaline, on obtient une coloration bleue intense (réaction de Liebermann).

Par oxydation modérée, on peut transformer les nitrosamines en *nitramines*, $\begin{matrix} C^6H^5 \\ R \end{matrix} > N.NO^2$. Ces composés prennent aussi naissance par l'action directe de l'acide azotique fumant sur les amines secondaires, telles que la méthyl- ou éthylaniline ; en même temps, il y a encore fixation de trois groupes nitro au noyau. De nombreuses nitrosamines ont aussi été préparées dans la série aliphatique, notamment par Franchimont.

Amines tertiaires.

289. On ne connaît que fort peu d'amines tertiaires purement aromatiques ; par exemple : la triphénylamine, $(C^6H^5)^3N$, que l'on obtient en traitant la diphénylamine par le sodium et le benzène bromé. Elle fond à 127° et ne possède plus de propriétés basiques.

La triphénylamine peut cependant se combiner avec l'acide perchlorique, $HClO^4$, de la même façon, d'ailleurs, que cet acide se combine avec un grand nombre de composés, aussi bien azotés que non azotés.

Les amines tertiaires mixtes grasses-aromatiques, dont le représentant le plus important est la *diméthylaniline*, $(C^6H^5)^3N$, peuvent se préparer par l'action des alcoyl-hologènes sur l'aniline. Dans l'industrie, on les prépare par une autre méthode, dans laquelle l'alcoyl-halogène agit à l'état naissant, à savoir : en chauffant le chlorhydrate d'aniline en présence d'alcool. L'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique donnent du chlorure de méthyle qui se combine avec l'aniline.

Lorsqu'on chauffe à 180° le chlorhydrate d'alcoyl-aniline dans un courant de gaz chlorhydrique, les groupes alcoyles sont de nouveau scindés, avec formation d'aniline et de chlorure d'alcoyle. Si l'on chauffe les chlorhydrates d'alcoyl-aniline encore plus énergiquement, les groupes alcoyles passent du groupe amino au noyau benzénique ; d'après ce que nous venons de dire, on peut admettre d'abord un dédoublement en chlorure d'alcoyle et aniline :

$$\text{I.}\quad C^6H^5.NH(C^2H^5)HCl = C^6H^5.NH^2 + C^2H^5Cl\,;$$

$$\text{II.}\quad C^6H^5.NH^2 + C^2H^5Cl = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} NH^2HCl \\ C^2H^5 \end{matrix} \right. .$$

En chauffant l'alcool méthylique et le chlorhydrate d'aniline à température élevée, on obtient donc le chlorhydrate de la p-toluidine. Par ce procédé, on a même réussi à préparer le pentaméthyl-amidobenzène, $C^6(CH^3)^5NH^2$.

La diméthylaniline, ainsi que d'autres dialcoylanilines, possèdent la propriété curieuse que leur atome d'hydrogène para est très mobile, c'est-à-dire se substitue très facilement. La diméthylaniline réagit ainsi facilement avec l'acide azoteux, en donnant de la *nitrosodiméthylaniline*, $ON\langle\bigcirc\rangle N(CH^3)^2$, quand on ajoute de l'azotite de sodium à la solution chlorhydrique de la base tertiaire. Ce dérivé nitrosé cristallise en superbes paillettes vertes, qui fondent à 85° et dont le chlorhydrate forme des aiguilles jaunes. Par oxydation au moyen du permanganate de potassium, le groupe nitroso peut

être oxydé en groupe nitro ; il se forme ainsi la *p-nitrodiméthylaniline* $C^6H^4 \begin{cases} N(CH^3)^2 & 1 \\ NO^2 & 4 \end{cases}$.

Lorqu'on fait bouillir la nitrosodiméthylaniline avec de la soude, le groupe amino est scindé ; on obtient ainsi de la diméthylamine et du nitrosophénol :

$$C^6H^4 \begin{cases} NO \\ N(CH^3)^2 \end{cases} + H^2O = C^6H^4 \begin{cases} NO \\ OH \end{cases} + HN(CH^3)^2 \ldots$$

nitrosophénol.

Cette réaction sert à la préparation de la diméthylamine pure.

L'atome d'hydrogène para de la diméthylamine peut encore réagir d'une autre façon. Ainsi, sous l'action des aldéhydes, on obtient facilement un produit de condensation :

$$C^6H^5CH \boxed{O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \begin{matrix} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix} = C^6H^5\overset{1}{C}H \left[C^6H^4\overset{4}{N}(CH^3)^2 \right]^2.$$

La structure de ce dernier résulte de sa parenté avec le triphénylméthane, $CH(C^6H^5)^3$. Le phosgène donne avec la diméthylaniline un dérivé para de la benzophénone $C^6H^5.CO.C^6H^5$:

$$CO \begin{cases} \boxed{\begin{matrix} Cl & H \\ Cl & H \end{matrix}} \begin{matrix} C^6H^4N(CH^3)^2 \\ C^6H^4N(CH^3)^2 \end{matrix} \end{cases} = \overset{1}{C}O \begin{cases} C^6H^4.\overset{4}{N}(CH^3)^2 \\ C^6H^4.\overset{4}{N}(CH^3)^2 \end{cases} + 2HCl.$$

cétone de MICHLER.

Bases quaternaires.

Elles prennent naissance par addition d'alcoyl-halogène aux amines mixtes grasses-aromatiques et par l'action de l'oxyde d'argent humecté sur le sel ainsi formé. Elles possèdent un caractère fortement basique. Contrairement aux bases ammoniums aliphatiques (**73**), elles se scindent, lorsqu'on les chauffe, en alcool et amines tertiaires.

VI. Produits intermédiaires dans la réduction des composés nitrés.

290. Dans la série grasse, la réduction des composés nitrés conduit directement aux amines ; par oxydation des amines aliphatiques, les groupes alcoyles sont scindés (l'éthylamine, par exemple, donne de l'acide acétique

et de l'ammoniaque). Dans la série aromatique, par contre, on connaît des *produits intermédiaires*, qui peuvent être préparés par réduction des composés nitrés, mais aussi, en partie, par oxydation des amines aromatiques. Parmi ces composés, nous ne retiendrons ici que ceux qui dérivent du nitrobenzène et de l'aniline. On connaît encore un grand nombre de produits de substitution de ces composés les plus simples.

Tandis que la réduction des composés nitrés en solutions acides conduit à des dérivés aminés, les réducteurs *alcalins* donnent des composés dans lesquels deux restes de nitrobenzène se trouvent soudés. En partant du nitrobenzène, on obtient ces composés dans l'ordre suivant :

1° Composés nitrés $C^6H^5NO^2$ $O^2N.C^6H^5$;
2° *Composés azoxyques* $C^6H^5.\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{N-N}.C^6H^5$;
3° *Composés azoïques* $C^6H^5.N=N.C^6H^5$;
4° *Composés hydrazoïques* $C^6H^5NH-HNC^6H^5$;
5° Composés amidés $C^6H^5.NH^2$ $H^2N.C^6H^5$.

Azoxybenzène.

Il s'obtient en faisant bouillir le nitrobenzène avec de la potasse alcoolique; on l'a préparé aussi par oxydation de l'aniline au moyen du permanganate de potassium en solution alcoolique. Il cristallise en cristaux d'un jaune pâle, qui fondent à 36°. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se transpose en *p-oxyazobenzène :*

$$C^6H^5.\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{N-N}.C^6H^5 \longrightarrow C^6H^5.N=N.C^6H^4OH.$$

oxyazobenzène.

Mais, sous l'influence directe de la lumière solaire, il se forme le dérivé ortho correspondant.

Il est facilement attaqué par les réducteurs.

Le p-azoxyphénétol, $C^2H^5O.C^6H^4.\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{N-N}.C^6H^4.OC^2H^5$, possède la propriété, observée encore dans un assez grand nombre d'autres composés, de pouvoir former des *cristaux liquides*. Lorsqu'on chauffe ce composé, il commence par fondre vers 134° en donnant un liquide trouble qui se clarifie subitement à 165°. Dans ce liquide trouble, on a bien affaire à des cristaux, quoiqu'ils ne soient pas visibles, même au microscope ; on déduit leur existence du fait que le liquide présente, entre nicols croisés en lumière convergente, les figures caractéristiques des cristaux à double réfraction.

Récemment, on a même préparé des liquides parfaitement limpides, qui sont anisotropes. Ce sont essentiellement des combinaisons à chaînes normales et, dans le cas des composés benzéniques, des dérivés para qui sont susceptibles de donner des liqueurs cristallines.

Azobenzène, $C^6H^5.N = N.C^6H^5$.

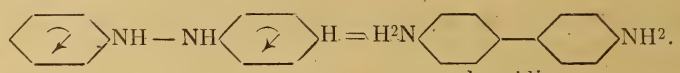
291. Il s'obtient par réduction du nitrobenzène au moyen d'une solution de chlorure d'étain dans un excès de potasse ou encore par distillation de l'azoxybenzène sur de la limaille de fer. De plus, il se forme, à côté de l'azoxybenzène, dans l'oxydation de l'aniline par le permanganate de potassium.

L'azobenzène est un corps bien cristallisé, de couleur orange ; il fond à 68° et bout à 295° ; il est soluble dans l'eau et se volatilise sans se décomposer ; il est entraînable aussi par la vapeur d'eau. La formule de constitution se déduit de sa réduction en aniline.

Hydrazobenzène, $C^6H^5.NH - NH.C^6H^5$.

L'azobenzène se transforme en hydrazobenzène par réduction au moyen de la poudre de zinc et de la potasse alcoolique ; avec ce réducteur on arrive même à réduire *directement* le nitrobenzène en hydrazobenzène. L'hydrazobenzène est incolore, cristallisé, fond à 126°. Les réducteurs énergiques le transforment en aniline ; mais par oxydation, il redonne facilement de l'azobenzène. L'oxydation a lieu déjà sous l'influence de l'oxygène de l'air ; l'azobenzène est régénéré également par le chlorure ferrique.

L'hydrazobenzène est caractérisé, avant tout, par sa transformation en *benzidine*, qui a lieu même à froid quand on verse un acide fort sur de l'hydrazobenzène :



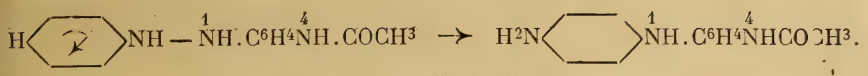
benzidine.

Les deux anneaux benzéniques sont, pour ainsi dire, retournés et il se forme un diamidodiphényle, ainsi qu'il résulte de la transformation de ce produit de réaction en diphényle, $C^6H^5.C^6H^5$. Les groupes amido se trouvent en position para, l'un par rapport à l'autre.

Lorsqu'on réduit l'azobenzène au moyen des réactifs acides, on obtient instantanément de la benzidine, qui est caractérisée par son sulfate très difficilement soluble dans l'eau froide.

La position des groupes amido dans la benzidine résulte, entre autres, du fait qu'un hydrazobenzène, dans lequel les atomes d'hydrogène en position para par rapport au groupe hydrazoïque sont substitués, n'est pas transformable en benzidine. Toutefois, les composés de ce genre subissent souvent une autre transposition intramoléculaire : la *transposition semidinique* ou transposition semibenzidinique, dans laquelle il se forme des dérivés de la diphénylamine ; au lieu des deux noyaux benzéniques, un *seul* se trouve

retourné ; par exemple :



Electroréduction des dérivés nitrés.

292. Le courant électrique constitue un moyen pour faire varier la pression et la concentration des substances réagissant sous son influence, et ceci dans des limites qu'on ne saurait atteindre par une autre voie. Aussi aura-t-on de plus en plus recours aux procédés électriques pour la préparation des composés organiques. Nous avons déjà cité quelques exemples de l'application du courant électrique dans un but synthétique; nous l'étudierons ici à propos de l'électroréduction des dérivés nitrés.

Envisageons d'abord de plus près la variabilité de la pression et de la concentration. En faisant varier la différence de potentiel aux électrodes, la pression, sous laquelle les ions contenus dans la solution sont mis en liberté par la décharge, peut varier considérablement. Dans le cas des réductions cela revient au même que si l'on employait des réducteurs différents. De même que l'on peut faire passer un corps par plusieurs degrés de réduction, en le traitant par des réducteurs toujours plus énergiques, de même on peut y arriver en élevant le potentiel à la cathode.

Quant à la variabilité de la concentration, nous appelons l'attention sur ce fait important, que la réaction électrique n'a lieu que dans le voisinage immédiat des électrodes. Par conséquent si l'on fait varier, pour une même intensité de courant, la dimension de la surface de l'électrode, le nombre d'ions déchargés par unité de surface subira une variation proportionnelle. En choisissant ses électrodes, on peut ainsi, tout à son gré, y faire varier la concentration des ions déchargés. Par conséquent, tandis que la « force réductrice » dépend de la différence de potentiel, la concentration du réducteur est réglée par « l'intensité du courant ». Les réactions dans lesquelles les ions déchargés doivent réagir *entre eux*, comme dans la synthèse des acides bibasiques, exigent donc une intensité de courant considérable ; par contre, dans les réactions qui doivent s'effectuer uniformément dans toutes les parties du liquide, il est nécessaire d'employer de grandes cathodes, c'est-à-dire des intensités de courant assez faibles.

Les dérivés nitrés sont, en effet, des substances qui passent par différents degrés de réduction avant d'atteindre le but final, l'amine. Aussi la réduction électrique du nitrobenzène et de ses dérivés a-t-elle un intérêt théorique et pratique. Grâce aux recherches de différents savants, on est arrivé à connaître son mécanisme en détail.

293. Il faut distinguer d'abord des produits de réduction primaires et secondaires. Le mécanisme de la réaction de réduction primaire est le suivant :

$$\underset{\text{nitrobenzène.}}{C^6H^5NO^2} \longrightarrow \underset{\text{nitrosobenzène.}}{C^6H^5NO} \longrightarrow \underset{\text{phénylhydroxylamine.}}{C^6H^5NHOH} \longrightarrow \underset{\text{aniline.}}{C^6H^5NH^2}.$$

Le nitrosobenzène dérive probablement de la phényldihydroxyl-amine, $C^6H^5N(OH)^2$, d'abord formée par élimination d'eau.

La présence du nitrosobenzène se reconnaît lorsqu'on ajoute de l'hydroxylamine au liquide ; la réaction a lieu avec élimination d'eau et formation de $C^6H^5N^2OH$ que l'on peut isoler au moyen de l'α-naphtol, sous forme d'un colorant azoïque (**324**). La phénylhydroxylamine se reconnaît à la formation de benzalphénylhydroxylamine difficilement soluble, qu'on obtient par l'action de la benzaldéhyde :

$$C^6H^5NHOH + \underset{O}{H}C.C^6H^5 = H^2O + \underset{\text{benzalphénylhydroxylamine.}}{C^6H^5N-\underset{O}{\diagup\diagdown}CHC^6H^5}.$$

benzaldéhyde.

En solution moyennement acide (le nitrobenzène est dissous par addition d'alcool, car il n'est que peu soluble dans l'acide sulfurique étendu) et par réduction rapide, la réaction s'effectue, en effet, presque entièrement d'après le schéma ci-dessus, car le rendement en aniline atteint environ 90 0/0 du rendement théorique.

Mais, lorsque la solution est plus fortement acide, la phénylhydroxylamine se transforme très rapidement en p-aminophénol :

$$C^6H^5NHOH \longrightarrow \underset{\text{aminophénol — 1.4.}}{HOC^6H^4NH^2}$$

qui ne se prête plus à la réduction. Le fait qu'en solution moyennement acide on obtient néanmoins la quantité théoriqne d'aniline, provient de ce que l'acide étendu produit bien aussi la transposition dans le sens indiqué, mais plus lentement, de sorte que dans ces conditions, la vitesse de réduction est supérieure à celle de cette transposition.

294. En solution *alcaline*, il y a deux autres réactions secondaires qui entrent en jeu :

1° Par l'action du nitrobenzène sur la phénylhydroxylamine, il se forme de l'azoxybenzène :

$$C^6H^5NHOH + C^6H^5NO = \underset{\text{azoxybenzène.}}{C^6H^5N-\underset{O}{\diagup\diagdown}NC^6H^5} + H^2O.$$

En présence des alcalis, cette réaction est bien plus rapide que la suite de la réduction de la phénylhydroxylamine, de sorte que, dans ces conditions, il ne se forme que peu d'aniline ; par contre, on trouvera des produits de la réduction plus avancée de l'azoxybenzène, principalement de l'hydrazobenzène.

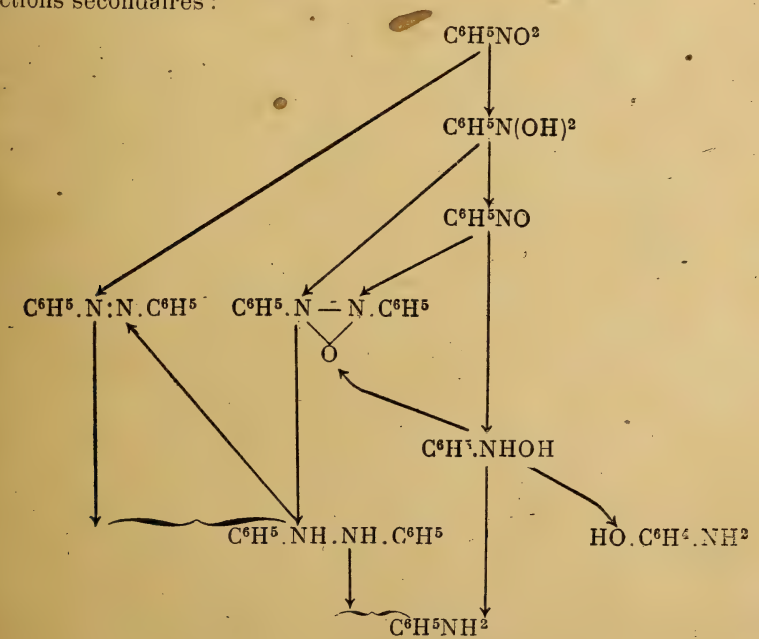
2° L'hydrazobenzène, au contact du reste de nitrobenzène, se transforme rapidement en azobenzène et azoxybenzène :

$$3C^6H^5NH.NH.C^6H^5 + 2C^6H^5NO^2 = 3C^6H^5.N=N.C^6H^5 + C^6H^5N\underset{O}{\diagup\diagdown}N.C^6H^5 + 3H^2O.$$

A côté de cela, l'hydrazobenzène en solution alcaline est rapidement oxydé en azobenzène par l'oxygène de l'air ; on peut ainsi obtenir un bon rendement d'azobenzène.

Une nouvelle réduction plus profonde de l'hydrazobenzène en aniline exige une tension bien plus considérable à la cathode ; car, tandis que la formation du nitrosobenzène et de la phénylhydroxylamine demande environ — 0.93 volt, on n'obtient, même avec — 1.47 volt, que des traces d'aniline en partant de l'hydrazobenzène.

Nous donnons ci-dessus un aperçu de ces réactions ; les flèches verticales représentent les réactions électriques primaires, celles en biais les réactions secondaires :



En oxydant l'aniline ou en réduisant le nitrobenzène par voie purement chimique, on passe par les mêmes degrés intermédiaires. Ainsi, lorsqu'on traite le nitrobenzène par la poudre de zinc et l'eau, il se forme du nitrosobenzène.

Ceci concorde avec le fait que la réduction du nitrobenzène au moyen du chlorure d'étain dans un excès de solution chlorhydrique est bimoléculaire, ainsi qu'il résulte de la mesure de sa vitesse; il faut donc se représenter la première phase par l'équation suivante :

$$R.NO^2 + SnCl^2 + 2HCl = R.NO + H^2O + SnCl^4,$$

réaction qui s'effectue avec une vitesse définie. La suite de la réduction du dérivé nitré en composé aminé devrait être alors très rapide. Et, en effet, on a trouvé que la nitrosodiméthylaniline, au contact de $SnCl^2$, était instantanément réduite.

VII. Composés diazoïques.

295. Les composés diazoïques de la série aromatique ont non seulement un intérêt théorique, mais ils ont aussi une très grande importance dans la fabrication des matières organiques. Tandis que, dans la série grasse, on n'a réussi à transformer qu'une certaine classe de dérivés aminés (**239**) en composés diazoïques, on y arrive, en général, avec toutes les amines aromatiques primaires; la propriété d'être « diazotable » est caractéristique pour les amines aromatiques.

Tous les composés diazoïques contiennent le complexe $—N^2—$. On peut les classer en deux groupes principaux :

I. Composés répondant à la formule de constitution $\begin{array}{c} Ar.N.X \\ \| \\ N \end{array}$ (Ar = phényle, C^6H^5, avec ses homologues et dérivés). Ce sont les *sels de diazonium*, qui possèdent le caractère des sels d'ammonium.

II. Composés répondant à la formule de constitution Ar.N : N.X ; *composés diazoïques* possédant le caractère des composés azoïques. Ils se présentent sous deux modifitions stéréoisomères (**308**) :

1. Composés possédant la formule stéréochimique $\begin{array}{c} Ar.N \\ \| \\ X.N \end{array}$; *composés syndiazoïques*. Ces derniers sont très instables et ne peuvent être isolés que dans certains cas.

2. Composés possédant la formule stéréochimique $\begin{matrix} Ar.N \\ \| \\ N.X \end{matrix}$; *composés antidiazoïques* ; ceux-ci sont stables.

Parmi ces deux groupes, le premier est de beaucoup le plus important. Les composés de diazonium eux-mêmes ne présentent, il est vrai, qu'un intérêt médiocre et ne sont généralement pas isolés. Mais leur grande importance en chimie aromatique consiste dans leurs transformations multiples, qui permettent d'arriver à un grand nombre de nouveaux composés.

Les sels de diazonium prennent naissance par l'action de l'acide azoteux sur les sels des amines aromatiques :

$$\underset{\text{azotate d'aniline}}{C^6H^5.NH^2.HNO^3} + HNO^2 = 2H^2O + \underset{\text{azotate de benzène-diazonium}}{C^6H^5.N^2.NO^3}.$$

La réaction s'effectue ordinairement de cette façon : on verse lentement, goutte à goutte, une solution d'azotite de sodium dans une solution d'une molécule de sel d'aniline qui contient, en outre, un équivalent d'acide minéral libre ; on ajoute des petits morceaux de glace pour maintenir, pendant la réaction, la température de la solution aussi bas que possible ; car les composés de diazonium se décomposent facilement. On obtient, de cette façon, une solution du sel de diazonium.

Pour préparer un pareil sel, par exemple l'*azotate de diazobenzène*, $C^6H^5.N^2.NO^2$, *à l'état solide*, on dissout de l'aniline dans de l'acide azotique dilué, puis on y fait passer un courant de N^2O^3, préparé au moyen de l'acide azotique et As^2O^3. Par addition d'alcool et d'éther, l'azotite se dépose à l'état cristallisé. Ce sel à l'état sec détone violemment lorsqu'on y met le feu ou qu'on le soumet au choc. Aussi évitera-t-on d'en préparer plus de quelques décigrammes à l'état sec. La plupart des sels de diazonium sont, à l'état sec, des explosifs dangereux, alors que leur solution aqueuse ne présente absolument aucun danger. Mais on évite, en général, de les isoler à l'état solide, ce qui, d'ailleurs, n'est pas nécessaire quand on les emploie pour les soumettre à des transformations.

296. La formule de constitution indiquée ci-dessus pour les sels de diazonium résulte des considérations suivantes : Il faut commencer par dire que le groupe atomique N^2X n'est fixé qu'à un seul atome de carbone du noyau benzénique. Car, dans toutes les transformations des composés de diazonium, il ne se forme que des corps contenant, au lieu de ce groupe, un substituant fixé à un seul atome de carbone du noyau, ainsi que nous le verrons plus tard.

De plus, le groupe $C^6H^5.N^2$ se comporte, sous bien des rapports, comme un ion alcalin, plus particulièrement comme l'ion ammonium. Ses sels avec les acides minéraux forts présentent une réaction neutre, comme KCl et NH^4Cl; par contre, les carbonates sont alcalins par suite de la scission hydrolytique, de même que les carbonates alcalins. A en juger d'après leur conductibilité, les chlorures, ainsi que les autres sels de diazonium, sont aussi fortement dissociés en ions que KCl et NH^4Cl. De plus, on connaît des chlorures doubles de platine et de benzènediazonium, $(C^6H^5N^2Cl)^2PtCl^4$, et de ses homologues, composés jaunes, très difficilement solubles dans l'eau, ainsi qu'un perchlorate très difficilement soluble dans l'eau froide; ces sels, comme les sels doubles d'or, par exemple $(C^6H^5N^2Cl)AuCl^3$, sont analogues aux sels alcalins correspondants. Par conséquent, il y a lieu d'admettre dans les sels de diazonium, comme dans les composés d'ammonium, l'existence d'un atome d'azote pentavalent comme véhicule des propriétés basiques.

Aussi faut-il s'attendre à ce que la solution aqueuse de l'hydroxyde de benzènediazonium libre soit fortement alcaline. On l'obtient en traitant la solution aqueuse du chlorure par l'oxyde d'argent ou encore le sulfate par la quantité équivalente d'eau de baryte ; la solution ainsi préparée est, en effet, fortement alcaline et également incolore au début (comme KOH) ; mais après un certain temps, elle se décompose et dépose des flocons résineux.

Deux formes sont alors possibles :

$$C^6H^5\overset{\overset{X}{|}}{N}\equiv N \quad \text{et} \quad C^6H^5N\equiv N.X.$$

Ainsi que nous le démontrerons au § **298**, il faut donner la préférence à la première formule.

L'hydrate de benzènediazonium, qui — nous l'avons vu — est une base forte, présente une particularité qui fait complètement défaut aux alcalis : Lorsqu'on traite un sel de diazonium par une lessive de potasse concentrée, il se dépose un dérivé potassique, $C^6H^5N^2OK$. Ce dernier prend naissance non seulement en solution concentrée, mais aussi en solution étendue. Car, lorsqu'on mélange une solution diluée de benzènediazonium avec une quantité équivalente de lessive de soude, la conductibilité moléculaire du mélange est notablement inférieure à la somme des conductibilités des solutions non mélangées. Une partie des ions primitifs $[C^6H^5N^2O]' + H^{\cdot} + Na^{\cdot} + OH'$ doit donc avoir passé à l'état non dissocié, c'est-à-dire qu'il doit y avoir eu formation d'un sel.

D'après cela, l'hydroxyde de benzènediazonium, quoique fortement basique, devrait pouvoir se comporter aussi comme un acide. Or, comme ceci est

très peu vraisemblable, on admet que, dans la solution aqueuse de l'hydroxyde de diazonium, il existe un équilibre entre celui-ci et l'hydrate syndiazoïque :

$$\underset{\text{hydrate de diazonium}}{\begin{array}{c} C^6H^5N.OH \\ \cdots \\ N \end{array}} \rightleftharpoons \underset{\text{hydrate syndiazoïque}}{\begin{array}{c} C^6H^5N \\ \| \\ HON \end{array}}$$

et que les composés alcalins (syndiazotates) dérivent de ce dernier.

Transformations des composés de diazonium.

297. Un grand nombre de transformations des composés de diazonium ont ce point commun, que le groupe $-N^2-$ est éliminé de la molécule à l'état d'azote libre et est remplacé par un substituant, qui est fixé au noyau benzénique par une unité de liaison.

Une étude approfondie de ces réactions a permis, dans un grand nombre de cas, de trouver les conditions dans lesquelles elles s'effectuaient, pour ainsi dire, quantitativement.

1° La *substitution du groupe* $-N^2-$ *par de l'hydroxyle* a lieu lorsqu'on abandonne au repos ou que l'on chauffe la solution aqueuse d'un sel de diazonium :

$$C^6H^5.N^2Cl + HOH = C^6H^5OH + N^2 + HCl.$$

2° La *substitution par de l'oxyalcoyle* $-O.C^nH^{2n+1}$ s'obtient en faisant bouillir un sel diazoïque avec de l'alcool :

$$C^6H^5.N^2.HSO^4 + HOC^2H^5 = C^6H^5OC^2H^5 + N^2 + H^2SO^4.$$

Dans certains cas, la lumière solaire active les réactions 1 et 2.

3° La *substitution du groupe* N^2 *par de l'hydrogène* a lieu également par l'action de l'alcool sur les sels de diazonium dans des conditions déterminées. En outre, l'alcool donne naissance à l'aldéhyde :

$$\underset{\text{chlorure de p-nitrobenzènediazonium.}}{NO^2.C^6H^4.N^2Cl} + C^2H^5OH = \underset{\text{nitrobenzène.}}{NO^2.C^6H^5} + N^2 + HCl + \underset{\text{aldéhyde.}}{C^2H^4O}.$$

En général, les réactions 2 et 3 s'effectuent simultanément. Mais lorsque le noyau benzénique renferme déjà quelques substituants négatifs (halogènes, groupes nitro), la substitution par l'hydrogène est prédominante, même si l'on emploie des alcools supérieurs.

Voyez dans le chapitre sur la phénylhydrazine une autre méthode de substitution de NH^2 par H.

4° L'*échange du groupe N^2 par du chlore* a lieu lorsqu'on traite la solution d'un chlorure de diazonium par une solution de chlorure de cuivre dans l'acide chlorhydrique concentré ou encore par de la poudre de cuivre très divisée :

$$C^6H^5N^2Cl = C^6H^5Cl + N^2.$$

Le chlorure de cuivre ou le cuivre finement divisé paraissent avoir ici une action catalytique ; il se forme, vraisemblablement, comme produit intermédiaire, un composé cuprique qui se décompose de nouveau par la suite.

L'*échange contre du brome* se fait d'une manière analogue; pour obtenir le benzène bromé, on commence par préparer le sulfate de benzènediazonium qu'on additionne d'une solution de bromure de potassium. Si l'on ajoute à ce mélange du cuivre divisé, on obtient du benzène bromé avec dégagement d'azote.

La *substitution par l'iode* s'effectue facilement ; il suffit d'ajouter la solution du sulfate de diazonium à une solution chaude d'iodure de potassium. La présence de cuivre ou d'iodure de cuivre n'est pas nécessaire.

5° L'*échange du groupe N^2 contre du cyanogène* s'effectue aussi intégralement sous l'action des composés cupriques. Dans ce cas, on procède en versant la solution du sel de diazonium dans une solution de cyanure double de potassium et de cuivre :

$$C^6H^5.N^2.Cl + KCN = C^6H^5.CN + N^2 + KCl.$$

Cette réaction a une grande importance dans les synthèses des acides aromatiques ; car c'est elle qui fournit leurs nitriles qu'on a qu'à saponifier.

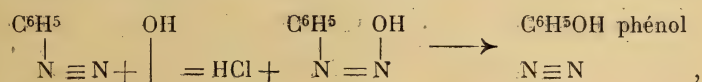
6° *Échange du groupe N^2 contre du soufre.* Quand on ajoute à une solution d'un sel de diazonium une solution de xanthogénate de potassium, il se précipite généralement d'abord du xanthogénate de diazonium :

$$C^6H^5.N^2.Cl + KS.CS.OC^2H^5 = C^6H^5N^2S.CS.OC^2H^5 + KCl.$$

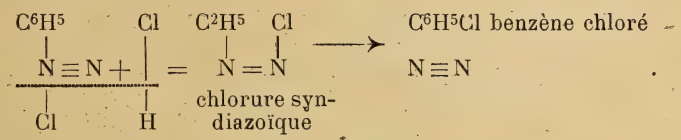
Si l'on chauffe ce précipité avec le liquide, il se produit un dégagement d'azote ; le soufre se fixe directement au noyau et il se forme du xanthate de phényle, $C^6H^5S.CS.OC^2H^5$; car par oxydation, on l'obtient de l'acide benzènesulfonique. Ceci constitue une méthode précieuse pour l'introduction des groupes sulfoniques dans les dérivés benzéniques, là où le traitement par l'acide sulfurique ne donne aucun résultat.

298. De ce que nous venons de dire, il résulte que les sels de diazonium ont une grande importance comme produits intermédiaires dans la préparation d'une foule de composés. Étant donné qu'ils dérivent des amines qui, de leur côté, s'obtiennent par réduction des composés nitrés, on peut facilement admettre que c'est précisément pour cette raison que la nitration des composés aromatiques doit être une des opérations les plus courantes, ce qui est réellement le cas ; car le groupe nitro peut être échangé contre une quantité de groupes ou éléments, en passant par les groupes amino et diazonium.

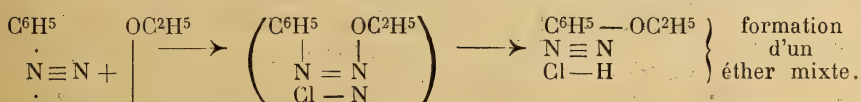
Voici le mécanisme des transformations mentionnées au § **297** : les substances en question ne réagissent pas elles-mêmes, mais elles commencent par donner naissance à un composé syndiazoïque. Ainsi, la formation du phénol devrait se formuler de la façon suivante :

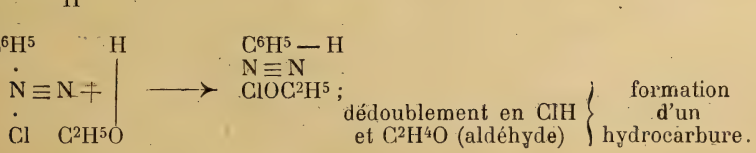


et celle du benzène chloré :



Les réactions entre le sel de diazonium et l'alcool sont alors les suivantes

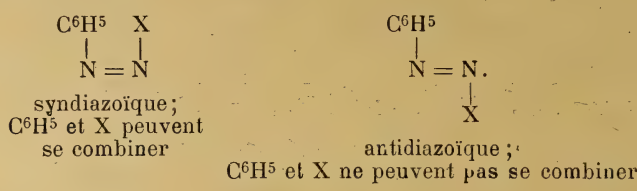




Ces transformations ne peuvent s'expliquer par l'autre formule, indiquée au § **296** : $C^6H^5.N{\equiv}N.Cl$; aussi doit-elle être rejetée.

Or, les composés syndiazoïques sont, pour la plupart, très instables ; ils se transposent facilement en composés antidiazoïques, dans lesquels le groupe

phényle et le radical acide sont distants l'un de l'autre et, par conséquent, ne peuvent plus se combiner :



Dans quelques cas, on a réellement réussi à isoler ces produits intermédiaires et à démontrer ainsi l'exactitude de la théorie développée ci-dessus. En diazotant la p-chloraniline, $ClC^6H^4NH^2$, et en ajoutant des cyanures, on n'a pas obtenu de suite du p-chlorobenzonitrile, ClC^6H^4CN ; mais on a pu isoler un produit intermédiaire, un composé coloré en jaune, $ClC^6H^4N^2CN$; au contact du cuivre divisé, il a donné lieu à un violent dégagement d'azote et s'est transformé en nitrile. Or, ce cyanure p-chlorobenzène-syndiazoïque est très peu stable ; il se transforme rapidement en composé isomère (la forme anti), sur lequel le cuivre divisé est sans action aucune. On voit donc que la théorie stéréochimique explique d'une manière satisfaisante les phénomènes observés.

299. Cependant, l'importance des composés de diazonium n'est pas limitée à des réactions dans lesquelles les deux atomes d'azote deviennent libres. Mais il existe aussi des *réactions dans lesquelles les atomes d'azote restent dans la molécule.* Elles mènent également à des composés importants.

1° Par l'action des amines aromatiques primaires et secondaires sur les sels de diazonium, on obtient les *composés diazoaminés :*

$$C^6H^5N^2.\boxed{Cl + H}HNC^6H^5 = C^6H^5N^2.NHC^6H^5\,HCl.$$

diazoaminobenzène

Ils prennent aussi naissance quand l'acide azoteux agit sur l'aniline libre. On peut se représenter cette réaction de cette façon : il se forme d'abord de l'hydroxyde de benzène-diazonium (ou mieux de l'hydroxyde benzène-diazoïque) qui réagit aussitôt sur une nouvelle molécule d'aniline :

$$\text{I.}\quad C^6H^5NH^2 + NHO^2 = H^2O + C^6H^5N^2OH$$

$$\text{II.}\quad C^6H^5N^2\boxed{OH + H}HNC^6H^5 = C^6H^5N = N.NHC^6H^5 + H^2O.$$

Les composés diazoaminés sont colorés en jaune ; ils sont cristallisés et

ne se combinent pas aux acides. Traités en solution acide par l'acide azoteux, ils se transforment en sels de diazonium :

$$C^6H^5.N=N.NHC^6H^5 + HNO^2 + 2HCl = 2C^6H^5N^2Cl + 2H^2O.$$

Les composés diazoaminés sont caractérisés par leur transformation en *composés aminoazoïques* isomères, qui a lieu quand on les chauffe avec du chlorhydrate d'aniline :

diazoaminobenzène. aminoazobenzène.

Dans les composés aminoazoïques, le groupe amino est en position para par rapport au groupe azo ; lorsque celle-ci est occupée, il se met en position ortho. Beaucoup de dérivés de l'aminoazobenzène sont, comme ce composé lui-même, des matières colorantes (**331**).

La transformation du diazoaminobenzène en aminoazobenzène serait, d'après l'équation ci-dessus, monomoléculaire (*Chimie Inorganique*, **51**). On a démontré que ceci était bien ainsi. On a dissous du diazoaminobenzène dans l'aniline, puis on a déterminé, par intervalles, la quantité de diazoaminobenzène qui restait.

Ordinairement, on ajoute du chlorhydrate d'aniline pour effectuer cette transformation ; celui-ci n'exerce qu'une action catalytique, accélérant la réaction ; car la constante de vitesse a diminué proportionnellement à la quantité de sel d'aniline ajoutée.

2° L'action des sels de diazonium sur les anilines tertiaires se fait de telle façon que la liaison a lieu à la position para de l'amine ; il se forme, par conséquent, des composés aminoazoïques :

$$C^6H^5N^2Cl + H.C^6H^4N(CH^3)^2 = HCl + C^6H^5N=N.C^6H^4N(CH^3)^2.$$

diméthylaniline diméthylaminoazobenzène

3° Avec les phénols, en présence des alcalis, ils donnent, d'une manière analogue, des *composés oxyazoïques* :

$$C^6H^5.N^2Cl + H.C^6H^4OH = C^6H^5.N=N.C^6H^4OH + HCl.$$

phénol. oxyazobenzène.

De l'oxyazobenzène dérivent également des matières colorantes très importantes (**331**).

VIII. Hydrazines.

300. L'hydrazine la plus importante est la *phénylhydrazine*, $C^6H^5NH.NH^2$. Dans l'étude des composés de la série grasse, des aldéhydes, des cétones et des sucres, nous l'avons mentionnée déjà à plusieurs reprises.

La phénylhydrazine prend naissance par réduction des sels de diazonium. Ainsi, le chlorure de benzènediazonium traité par la quantité calculée de chlorure d'étain en solution chlorhydrique, donne du chlorhydrate de phénylhydrazine :

$$C^6H^5N^2Cl + 4H = C^6H^5NH - NH^2.HCl.$$

Dans ces conditions, il se dépose du chlorhydrate $C^6H^5NH.NH^2.HCl$, qui se dissout assez difficilement dans l'eau froide et presque pas du tout dans l'acide chlorhydrique concentré.

La phénylhydrazine est un liquide incolore, huileux, qui brunit à l'air. Lorsqu'on la refroidit, elle se solidifie; elle fond à + 19°,6 et bout à 241°; quand on la fait bouillir sous pression ordinaire, il se produit une faible décomposition. Elle n'est que peu soluble dans l'eau.

Par réduction énergique, la phénylhydrazine se scinde en aniline et ammoniaque. Elle est très sensible vis-à-vis des oxydants. Ainsi, en présence d'une solution alcaline de cuivre, elle fournit de l'eau, de l'azote et du benzène. On possède en cette réaction un procédé de substitution de NH^2 par H. A cet effet, l'aniline est donc d'abord transformée en hydrazine, puis cette dernière est chauffée avec une solution de sulfate de cuivre.

Le sulfate de la phénylhydrazine peut, il est vrai, être oxydé de nouveau par l'oxyde de mercure en sel de diazonium; toutefois, l'oxydation va généralement plus loin et il y a élimination d'azote.

La phénylhydrazine possède tout à fait le caractère d'une amine basique; elle donne des sels bien cristallisés.

La formule de la phénylhydrazine, $C^6H^5.NHNH^2$, résulte des considérations suivantes : En traitant une amine secondaire par l'acide azoteux, on obtient la nitrosamine correspondante :

$$C^6H^5N\begin{matrix}H\\CH^3\end{matrix} \longrightarrow C^6H^5N\begin{matrix}NO\\CH^3\end{matrix}.$$

Par réduction, celle-ci fournit de la *phénylméthylhydrazine asymétrique*, $C^6H^5N<\begin{matrix}NH^2\\CH^3\end{matrix}$, qui se prépare aussi en partant de la phénylhydrazine. En

faisant agir du sodium sur la phénylhydrazine, il y a substitution d'un atome d'hydrogène, et en traitant ce dérivé sodé par l'iodure de méthyle, on obtient le dérivé méthylé :

$$C^6H^5NH.NH^2 \longrightarrow C^6H^5N\begin{cases}NH^2\\Na\end{cases} \longrightarrow C^6H^5N\begin{cases}NH^2\\CH^3\end{cases}.$$

IX. Acides monocarboniques aromatiques. Acide benzoïque et ses homologues.

301. Parmi les diverses méthodes de préparation de l'acide benzoïque, nous ne parlerons que brièvement des modes de préparation les plus usités. L'acide benzoïque s'obtient :

1° Par oxydation de tous les hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale :

$$C^6H^5.C^nH^{2n+1} \longrightarrow C^6H^5.COOH.$$

On part généralement du toluène, qui s'obtient le plus facilement. Toutefois, dans la préparation industrielle, on ne le soumet pas directement à l'oxydation, mais on commence par le transformer, par un courant de chlore dirigé dans le liquide bouillant, en trichlorure de benzène, $C^6H^5.CCl^3$; ce dernier, chauffé avec de l'eau, passe à l'état d'acide benzoïque :

$$C^6H^5.C\left[\begin{array}{ll}Cl & H\\Cl & H\\Cl & H\end{array}\right]\begin{array}{l}OH\\OH\\OH\end{array} - H^2O = C^6H^5.CO^2H + 3\,HCl.$$

L'acide benzoïque ainsi préparé contient un peu d'acide benzoïque chloré, $C^6H^4Cl.COOH$.

2° Par oxydation des alcools et aldéhydes aromatiques, par exemple de l'alcool benzylique, $C^6H^5.CH^2OH$, de la benzaldéhyde, $C^6H.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$, mais aussi des alcools, aldéhydes ou cétones contenant des chaînes latérales plus longues, bref de tous les composés à chaîne latérale, à condition que celle-ci soit fixée directement au noyau benzénique par un atome de carbone.

3° Par introduction du groupe nitrile dans le noyau benzénique et saponification du *benzonitrile*, $C^6H^5.CN$, ainsi formé.

L'introduction du groupe nitrile peut s'effectuer de deux manières différentes : *a*) en diazotant l'aniline et en traitant le sel de diazonium par le

cyanure de potassium (**297**); *b*) en distillant le sel de potassium de l'acide benzènesulfonique avec du cyanure de potassium :

$$C^6H^5.SO^3K + KCN = C^6H^5.CN + SO^3K^2.$$

4° Par l'action de l'anhydride carbonique sur un mélange de benzène bromé et de sodium, on obtient du benzoate de sodium :

$$C^6H^5Br + CO^2 + 2\,Na = NaBr + C^6H^5.CO^2Na.$$

5° A la place de l'anhydride carbonique, on peut faire agir différents dérivés de l'acide carbonique sur le benzène; on obtient ainsi des corps qui se transforment facilement en acide benzoïque :

a) Le gaz phosgène réagit sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium, avec formation d'acide chlorhydrique et de *chlorure de benzoyle*, c'est-à-dire du chlorure de l'acide benzoïque :

$$C^6H^5\boxed{H + Cl}COCl = \underset{\text{chlorure de benzoyle.}}{C^6H^5.COCl} + HCl.$$

L'eau transforme facilement le chlorure de benzoyle en acide benzoïque.

b) Lorsqu'on traite un mélange de benzène bromé et d'éther chlorocarbonique par du sodium, on obtient l'éther de l'acide benzoïque :

$$C^6H^5 + \boxed{\begin{matrix} Br + Cl \\ Na \quad\; Na \end{matrix}}.CO^2.C^2H^5 = C^6H^5.CO^2C^2H^5 + NaCl + NaBr.$$

302. L'acide benzoïque se rencontre dans un grand nombre de résines naturelles et de baumes, par exemple dans la résine de benjoin, le baume du Pérou et le baume du Tolu. Nous avons déjà mentionné son existence dans l'urine des chevaux sous forme d'acide hippurique (**238**). La résine de benjoin était, autrefois, la source principale d'extraction de cet acide et, aujourd'hui encore, on l'en extrait pour les besoins pharmaceutiques. Il est solide, cristallisé en paillettes, fond à 121,4°; il est très facilement sublimable et bout à 250°; il est entraînable aussi dans la vapeur d'eau, de sorte que pour le purifier, on peut avoir recours à la distillation dans un courant de vapeur. Ses sels alcalins sont facilement solubles dans l'eau, ceux des autres bases le sont, en général, très difficilement.

La courbe de solubilité (*Chimie Inorganique*, **235**) de l'acide benzoïque dans l'eau a été étudiée en détail; elle présente une marche intéressante (fig. 77); jusqu'à 90°, la solubilité augmente assez rapidement avec la température (trajet *AB*). Or, à cette température, l'acide fond dans l'eau; il se

forme deux couches de liquide, une couche aqueuse qui contient 11.2 0/0 d'acide (point *B*) et une couche riche en acide, contenant 95.88 0/0 d'acide (point *D*). La solubilité de l'une des couches dans l'autre est représentée par le trajet de courbe *BCD*, *BC* indiquant la composition de la couche aqueuse, *DC* celle de la couche concentrée.

La teneur des deux couches en acide se rapproche au fur et à mesure que la température va en augmentant; car alors l'acide benzoïque se dissout davantage dans l'eau et aussi inversement, l'eau davantage dans l'acide benzoïque. A 116°, la composition des deux couches devient la même, c'est-à-dire que le liquide redevien homogène.

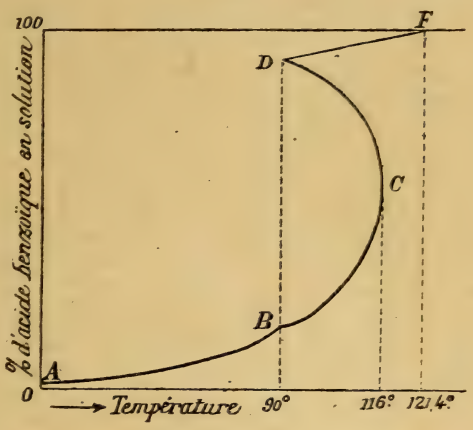


Fig. 77.
Courbe de solubilité de l'acide benzoïque.

Si, à 90°, l'on ajoute davantage d'acide benzoïque à la couche acide, il faudra élever la température de manière à tout faire fondre; ou se meut alors sur une courbe *DF* qui aboutit en *F*, au point de fusion de l'acide benzoïque pur. La courbe *DF* représente donc, en même temps, la courbe des points de fusion de l'acide, quand on ajoute des quantités croissantes d'eau.

303. Le *chlorure de benzoyle*, $C^6H^5.COCl$, prend naissance par l'action de PCl^5 ou $POCl^3$ sur l'acide benzoïque ou encore d'après le procédé indiqué au § **301**, 5a; c'est un liquide à odeur désagréable, qui bout à 194°. Industriellement, il se prépare par l'action du chlore sur la benzaldéhyde, $C^6H^5.C\overset{H}{O}$. Vis-à-vis de l'eau il est bien plus stable que le chlorure d'acétyle, que l'eau décompose instantanément en acide chlorhydrique et acide acétique, tandis que la décomposition correspondante du chlorure de benzoyle, à température ordinaire, ne s'effectue que lentement. Le chlorure de benzoyle s'emploie souvent pour l'introduction du groupe benzoyle dans un composé; il suffit, pour cela, d'agiter la substance à benzoyler avec du chlorure de benzoyle en présence d'un alcali.

On peut facilement benzoyler les amines, en mettant leurs chlorhydrates en suspension dans le benzène, en ajoutant la quantité calculée de chlorure de benzoyle et en chauffant jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique.

L'*anhydride benzoïque* prend naissance par l'action d'un benzoate sur le

chlorure de benzoyle. Il ne se transforme en acide benzoïque que lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau; à température ordinaire, il est très stable vis-à-vis de l'eau.

La formation de l'*éther éthylbenzoïque* sert souvent comme réactif de l'alcool éthylique; cet éther est caractérisé par une odeur particulière de menthe.

La *benzamide*, $C^6H^5.CONH^2$, s'obtient par l'action de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque sur le chlorure de benzoyle; il cristallise en cristaux dimorphes et fond à 130°. Nous avons vu, à propos de l'acétamide (**95**), que, sous l'influence du groupe acétyle négatif, les atomes d'hydrogène du groupe amino étaient remplaçables par du métal. Ceci se produit notamment dans la benzamide. D'après les valeurs des constantes d'affinité, l'acide benzoïque est, en effet, un acide plus fort que l'acide acétique; car pour ce dernier C est $= 0.0018$, tandis que pour l'acide benzoïque $C = 0.0060$.

Lorsqu'on traite le composé argentique par un iodure alcoolique, il donne, à température ordinaire, un « O-éther », le *benzimidoéther*, $C^6H^5C\leqslant^{OC^2H^5}_{NH}$; ceci résulte du fait que, sous l'action des alcalis, cette substance donne, en dehors de l'acide benzoïque, de l'alcool et de l'ammoniaque et non de l'éthylamine. Mais, si l'on traite ce composé argentique, à 100°, par un iodure alcoolique, il se forme le dérivé « N-alcoylé », $C^6H^5C\leqslant^{NHC^2H^5}_{O}$, dont la structure résulte de son dédoublement en éthylamine et acide benzoïque. On peut en conclure que le composé argentique possède, à température ordinaire, une autre structure qu'à 100° (**256**).

Le *benzonitrile*, $C^6H^5.CN$, dont nous avons donné le mode de formation au § **301**, peut aussi prendre naissance comme les nitriles aliphatiques (par exemple en partant de la benzamide et de P^2O^5). C'est un liquide à odeur d'amandes amères, qui bout à 191°. Il possède toutes les propriétés des nitriles aliphatiques.

Les homologues de l'acide benzoïque, tels que les acides toluyliques $CH^3.C^6H^4.CO^2H$, les acides xylyliques $(CH^3)^2C^6H^3.CO^2H$, etc., sont, tout comme l'acide benzoïque, solides, cristallisés et très peu solubles dans l'eau. On les prépare d'après les méthodes indiquées à propos de l'acide benzoïque.

X. Monoaldéhydes et cétones aromatiques.

304. Parmi les aldéhydes aromatiques, la *benzaldéhyde*, $C^6H^5.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}$, est la plus connue; elle s'obtient, comme les aldéhydes aliphatiques, par oxydation de l'alcool correspondant, l'*alcool benzylique*, $C^6H^5.CH^2OH$, ou par distillation d'un mélange de benzoate et de formiate de calcium. Un mode de formation, dont le pendant dans la série grasse ne joue aucun rôle, est ici, au contraire, de grande importance au point de vue de la préparation industrielle : il consiste à chauffer le *chlorure de benzylidène*, $C^6H^5.CHCl^2$, avec de l'eau (et un peu d'acide sulfurique ou de chaux) :

$$C^6H^5.CH\left|\boxed{Cl^2+\begin{smallmatrix}HO\\HO\end{smallmatrix}}\right|\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}-H^2O=C^6H^5.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}+2HCl.$$

Pour préparer les homologues de la benzaldéhyde, on peut avoir recours aux méthodes suivantes :

1° En faisant agir l'éther chloroxalique sur un hydrocarbure aromatique en présence de chlorure d'aluminium, il se forme un éther α-cétonique :

$$R.C^6H^5+Cl.CO.CO^2C^2H^5=HCl+RC^6H^4.CO.CO^2C^2H^5,$$

qui, par saponification, donne l'acide libre correspondant; par distillation sèche, ce dernier se transforme ensuite en aldéhyde avec perte de CO^2 :

$$R.C^6H^4.CO.CO^2H=R.C^6H^4.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}+CO^2.$$

2° En faisant agir un mélange de CO et de HCl sur un hydrocarbure aromatique en présence de $AlCl^3$ et d'une petite quantité de chlorure de cuivre, il se forme de l'aldéhyde. Cette réaction s'explique, si l'on admet la formation intermédiaire du chlorure de l'acide formique, Cl.OCH :

$$R.C^6H^5+Cl.COH=HCl+R.C^6H^4.C\begin{smallmatrix}H\\O\end{smallmatrix}.$$

Dans la nature, on rencontre la benzaldéhyde à l'état de combinaison dans l'amygdaline (**251**), qui est le glucoside des amandes amères, d'où son nom d'*essence d'amandes amères*.

305. La benzaldéhyde est un liquide à odeur caractéristique, agréable; elle est peu soluble dans l'eau, bout à 179° et possède un poids spécifique de 1.0504 à 15°. Elle présente la plupart des propriétés des aldéhydes aliphatiques; elle est facilement oxydable, même par l'oxygène de l'air (surtout à la lumière solaire), elle réduit une solution ammoniacale d'argent (avec formation d'un miroir d'argent); avec le sulfite acide de sodium, elle donne un produit d'addition cristallin; elle fixe de l'acide cyanhydrique, de l'hydrogène; elle donne une oxime, une phénylhydrazone, etc.

En oxydant certaines substances à l'air, on a constaté que l'oxygène était « activé », et, dans les cas plus spécialement étudiés, on a remarqué que la quantité activée était exactement la même que celle qu'absorbait le corps oxydable lui-même (*Chimie Inorganique,* **135**). On peut en dire autant de la benzaldéhyde. Si on l'abandonne pendant quelques semaines dans un flacon au contact de l'eau, de l'acide indigosulfonique et de l'air, la quantité d'oxygène libre diminue et l'on constate que l'acide indigosulfonique a absorbé autant d'oxygène qu'il fallait pour la formation de l'acide benzoïque. Dans ces conditions, on admet qu'il se forme d'abord du peroxyde de benzoyl-hydrogène, $\left.\begin{matrix}C^6H^5.CO\\H\end{matrix}\right\}O^2$, qui oxyde ensuite l'acide indigosulfonique et est lui-même réduit en acide benzoïque.

L'oxydation de la benzaldéhyde à l'air se ferait donc de la façon suivante :

$$C^6H^5COH + O^2 = \left.\begin{matrix}C^6H^5.CO\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5.CO\\H\end{matrix}\right\}O^2 + C^6H^5COH = 2\,C^6H^5COOH.$$

Cette manière de voir se trouve corroborée par la constatation que 1 mol. de peroxyde de benzoyl-hydrogène — préparé par une autre voie — commence par se dissoudre dans 1 mol. de benzaldéhyde, mais qu'au bout de quelques instants, tout le liquide se prend en une masse solide d'acide benzoïque pur.

Il existe aussi des différences entre la benzaldéhyde et les aldéhydes aliphatiques. Ainsi, avec l'ammoniaque on n'obtient pas de composé analogue à l'aldéhyde-ammoniaque, mais un composé $(C^6H^5CH)^3N^2$, formé de trois molécules de benzaldéhyde et de deux molécules d'ammoniaque :

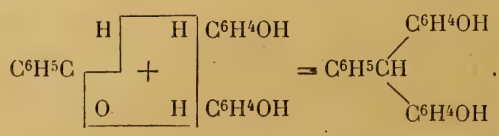
$$3\,C^6H^5.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + 2\,H^3N = (C^6H^5CH)^3N^2 + 3\,H^2O.$$

Ce composé porte le nom d'*hydrobenzamide.*

Les aldéhydes sont, en outre, caractérisées par la façon dont elles se comportent vis-à-vis de la potasse alcoolique (voyez § **116**), qui oxyde une molécule et en réduit une autre; ainsi, la benzaldéhyde donne de l'acide benzoïque et de l'alcool benzylique :

$$2\,C^6H^5.C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + KOH = C^6H^5.COOK + C^6H^5.CH^2OH.$$

Les aldéhydes aromatiques se condensent facilement avec la diméthylaniline ou avec les phénols, en donnant des dérivés du triphénylméthane :



L'aniline réagit aussi très facilement sur la benzaldéhyde. Si l'on mélange ces substances à volumes égaux et que l'on chauffe modérément, il se dépose des gouttelettes d'eau et il y a formation de benzylidène-aniline, $C^6H^5.CH{=}N.C^6H^5$, qui cristallise par refroidissement.

Voyez l'action du chlore sur la benzaldéhyde au § **303**.

La *benzaldéhyde-phénylhydrazone*, $C^6H^5.CH:N.NH.C^6H^5$, s'obtient très facilement, avec un dégagement de chaleur considérable, lorsqu'on verse goutte à goutte de la benzaldéhyde dans une solution sulfureuse de phénylhydrazine; elle se précipite instantanément. Ce composé se présente sous forme de cristaux d'un jaune pâle (point de fusion 152°), les rayons violets ou ultraviolets le transforment en un isomère rouge écarlate, mais les rayons jaunes ou verts lui rendent sa coloration primitive.

306. Les *cétones aromatiques* peuvent être classées en cétones mixtes grasses-aromatiques et en cétones purement aromatiques. Le représentant le plus connu de la première catégorie est l'*acétophénone*, $C^6H^5.CO.CH^3$, que l'on peut obtenir par distillation d'un mélange d'acide acétique et d'acide benzoïque sur de l'oxyde de thorium (ThO^2) chauffé à 430-460°, ou plus facilement en traitant le benzène par du chlorure d'acétyle et du chlorure d'aluminium. C'est un corps cristallisé qui fond à + 20° et bout à 200°. Il est peu soluble dans l'eau et possède toutes les propriétés des cétones aliphatiques. Il est doué d'une odeur agréable de foin.

La *benzophénone*, $C^6H^5.CO.C^6H^5$, peut se préparer par distillation sèche du benzoate de chaux ou encore au moyen du benzène, du chlorure d'aluminium et du chlorure de benzoyle ou du phosgène. Ce composé purement aromatique possède tout à fait le caractère d'une cétone aliphatique. Par réduction, il se transforme en *benzhydrol*, $C^6H^5.CHOH.C^6H^5$; il se forme en même temps, de la *benzopinacone* :

$$(C^6H^5)^2C - C(C^6H^5)^2$$
$$\quad\;\; OH \quad\;\; OH$$

Fondue avec de la potasse, la benzophénone donne du benzène et de l'acide benzoïque :

$$\begin{array}{r|l} C^6H^5 & CO.C^6H^5 \\ H & OK \end{array} - C^6H^6 + C^6H^5.CO^2K.$$

Tandis que dans la synthèse des homologues du benzène d'après Friedel-Crafts, on ne sait encore au juste de quelle façon se représenter le mécanisme de la réaction, on a trouvé une explication satisfaisante pour la syn-

thèse analogue des cétones aromatiques. Le chlorure d'acide se combine d'abord avec $AlCl^3$:

$$C^6H^5COCl + AlCl^3 = C^6H^5COCl.AlCl^3.$$

Si l'on ajoute ensuite 1 mol. de benzène, il se dégage 1 mol. HCl et on obtient de nouveau un composé cristallisé :

$$C^6H^5.COCl.AlCl^3 + C^6H^6 = C^6H^5.CO.C^6H^5.AlCl^3 + HCl.$$

Si l'on y ajoute de l'eau, on obtient quantitativement de la cétone :

$$C^6H^5.CO.C^6H^5.AlCl^3 + nH^2O = C^6H^5.CO.C^6H^5 + AlCl^3.nH^2O.$$

La réaction s'effectue donc en trois phases.

D'autres recherches concernant la réaction de Friedel-Crafts ont démontré que celle-ci ne s'effectuait pas toujours d'après ce même schéma, lorsqu'on l'appliquait à d'autres cas. Tandis que dans la synthèse des cétones 1 mol. de chlorure d'acide exigeait aussi 1 mol. $AlCl^3$, il ne faut, dans d'autres cas, qu'une trace de $AlCl^3$ pour amorcer la réaction et ce chlorure n'a donc qu'une action purement catalytique. Il en est ainsi, par exemple, dans la formation du diphénylméthane, $C^6H^5.CH^2.C^6H^5$, à partir du chlorure de benzyle et du benzène. En général, $AlCl^3$ exerce une action essentiellement activante, lorsqu'il se combine avec le composé halogéné organique.

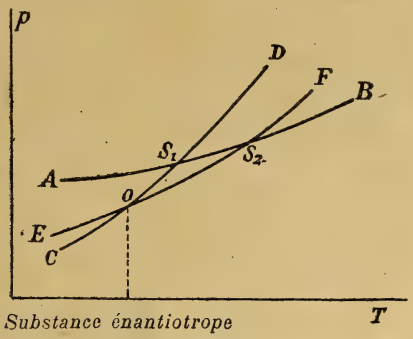
307. La benzophénone se présente sous deux modifications, l'une instable (*Chimie Inorganique*, **70**), usible à 27°, et l'autre stable, fusible à 49°.

Elles sont, l'une vis-à-vis de l'autre, dans le rapport de la *monotropie;* c'est-à-dire que la forme instable peut, jusqu'à son point de fusion, se transformer, à n'importe quelle température, en forme stable; mais cette réaction n'est pas réversible. Ceci peut s'expliquer par le fait que le point de transformation des deux modifications est situé au-dessus du point de fusion de la forme instable.

Supposons que, dans la figure 78, *AB* représente la courbe des tensions de vapeur d'un corps fondu, possédant un point de transformation. *CD* et *EF* celles du corps solide sous ses deux modifications ; *O* sera alors le point de transformation. Or, la position de la courbe *AB* doit toujours être de telle façon que finalement, à droite, elle soit située au-dessous des autres, c'est-à-dire qu'elle ait la position la plus horizontale. Car, étant donné qu'à température élevée toutes les formes solides finissent par fondre, la phase liquide, en tous cas à partir d'une température déterminée, doit être la plus stable, c'est-à-dire posséder la tension de vapeur la plus basse. S_1 est le point de fusion de la modification instable (car sa température est supérieure au point de transformation), S_2 celui de la modification stable.

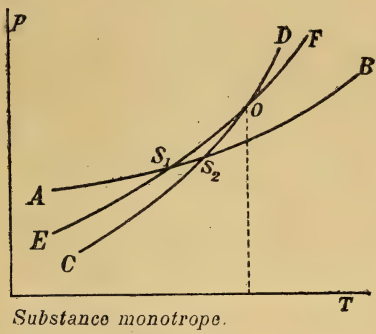
Or, la position de *AB* peut être aussi de telle façon que S_1 et S_2 soient situés au-dessous de *O* (voyez fig. 79). Le point de transformation ne peut

être ainsi atteint, la fusion ayant lieu avant. La modification instable reste alors instable jusqu'à son point de fusion ; c'est-à-dire que la substance est



Substance énantiotrope

Fig. 78.



Substance monotrope.

Fig. 79.

monotrope, tandis que dans le cas ordinaire, c'est-à-dire dans le cas d'énantropie, la substance, lorsqu'on élève la température, atteint d'abord le point de transformation, se transforme et fond ensuite.

Oximes.

308. L'étude des *oximes des aldéhydes et cétones aromatiques* a fait connaître des cas d'isomérie très curieux. Ainsi, on connaît deux isomères de la *benzaldoxime :* la *benzantialdoxime*, liquide qui ne bout pas sans se décomposer, et la *benzosynaldoxime*, qui perd facilement de l'eau au contact de l'anhydride acétique et se transforme en benzonitrile :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5C \\ \| \\ N \end{matrix}\right| = C^6H^5.C\equiv N + H^2O.$$

L'antialdoxime, au contraire, fournit avec l'anhydride acétique un dérivé acétylé. Quant aux cétoximes R.CNOH.R', l'expérience a démontré qu'on n'observait pas d'isomérie quand R = R', mais qu'il y avait régulièrement formation de deux isomères quand R et R' sont différents. La benzophénonoxime et ses dérivés en fournissent une preuve très nette.

Malgré toutes les recherches après une forme isomère, la benzophénonoxime, $\begin{matrix} C^6H^5.C.C^6H^5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$, n'est connue que sous une seule modification. Mais dès que, dans un groupe phényle, il y a eu substitution d'un atome

d'hydrogène, on obtient deux oximes isomères. Il en est ainsi de la *benzophénone monochlorée* et *monobromée*, $C^6H^5.CO.C^6H^4Cl(Br)$, de la *tolylphénylcétone*, $CH^3.C^6H^4.CO.C^6H^5$, de l'*anisylphénylcétone*, $CH^3O.C^6H^4.CO.C^6H^5$, et de beaucoup d'autres.

Ces phénomènes s'expliquent facilement par voie stéréochimique. On se représente les trois liaisons d'un atome d'azote comme étant orientées vers les sommets d'un tétraèdre de telle façon, que lui-même se trouve au quatrième sommet (fig. 80).

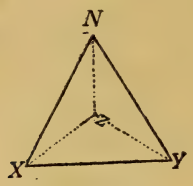


Fig. 80.

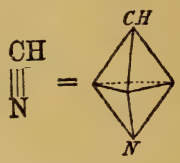


Fig. 81.

Lorsque l'azote est fixé au carbone par trois liaisons, comme dans le cas des nitriles, on obtient le schéma (fig. 81), qui n'admet aucune possibilité de stéréoisomérie. L'expérience apprend aussi que, parmi les nombreux nitriles connus, il n'y en a pas un seul qui existe sous deux formes isomères. Or, il n'en est plus de même, lorsque l'atome d'azote est fixé au carbone par deux liaisons ; dans ce cas, deux formes isomères (fig. 82 et 83) sont possibles :

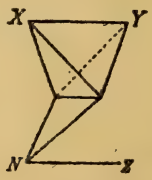


Fig. 82.

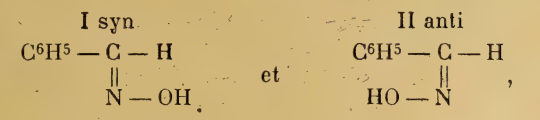
Fig. 83.

On peut les représenter plus simplement par :

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N-Z \end{array} \quad \text{et} \quad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ Z-N \end{array}$$

Il en résulte, en même temps, qu'une configuration différente de ces corps n'est possible que lorsque X et Y sont différents ; car, lorsque ces deux groupes sont pareils, les figures deviennent identiques.

On peut aussi déterminer la configuration qui reviendra à chacun des deux isomères. Dans les deux configurations possibles pour la benzaldoxime :



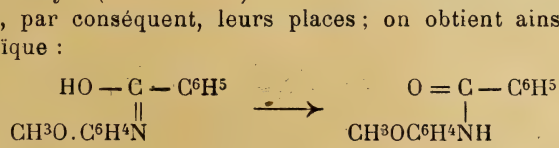
on voit que H et OH se regardent dans I et sont opposés dans II. Ceci explique pourquoi l'une des aldoximes (la synaldoxime) perd facilement une molécule d'eau, tandis que l'autre (l'antialdoxime) n'en perd pas. Aussi attribue-t-on à l'une des oximes la configuration syn I, à l'autre la configuration anti II.

On peut établir la configuration des cétoximes en se basant sur la transposition de Beckmann (**111**), ainsi que le montre l'exemple suivant : On connaît deux oximes isomères de l'anisylphénylcétone ; l'une fond à 137°, l'autre à 116°. L'oxime fondant à température plus élevée donne, par la transposition de Beckmann, l'*anilide de l'acide anisique*, celle qui fond à température plus basse donne l'*aniside de l'acide benzoïque*. Pour cette raison, la première doit répondre à la configuration I, l'autre à la configuration II :

Dans I, OH et C^6H^5 sont voisins et échangent leurs places lors de la transposition ; on obtient ainsi :

c'est-à-dire l'anilide de l'acide anisique, $CH^3O.C^6H^4.CO^2H$.

Dans II, l'anisyle ($CH^3OC^6H^4$—) et OH sont immédiatement voisins et échangeront, par conséquent, leurs places ; on obtient ainsi l'aniside de l'acide benzoïque :



XI. Composés phosphorés et arséniés aromatiques.

309. On en connaît qui correspondent aux dérivés nitrés, azoïques et aminés.

Le *phosphinobenzène*, $C^6H^5PO^2$, ne peut se préparer d'une façon analogue au nitrobenzène, c'est-à-dire par l'action de l'acide métaphosphorique, PO^3H,

sur le benzène ; par contre, on peut l'obtenir en chauffant l'*acide phénylphosphinique* avec son chlorure :

$$C^6H^5PO(OH)^2 + C^6H^5.POCl^2 = 2\,C^6H^5PO^2 + 2\,HCl.$$

acide pénylphosphinique chlorure

Le phosphinobenzène est une poudre cristalline blanche, inodore.

La *phénylphosphine*, $C^6H^5.PH^2$, s'obtient par distillation du *chlorure de phosphényle*, $C^6H^5.PCl^2$, avec de l'alcool dans un courant de CO^2. C'est un liquide à odeur extrêmement pénétrante ; il n'est pas possible de le préparer par réduction du phosphinobenzène.

Le *phosphobenzène*, $C^6H^5.P:P.C^6H^5$, prend naissance par l'action de la phénylphosphine sur le chlorure de phosphényle :

$$C^6H^5.P\,\boxed{Cl^2 + H^2}\,P.C^6H^5 = C^6H^5.P = P.C^6H^5 + 2\,HCl.$$

C'est une poudre jaune pâle, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'acide azotique étendu l'oxyde en *acide phosphénylique*, $OP\begin{cases}C^6H^5\\H\\OH\end{cases}$; la réaction est très violente.

Le point de départ pour la préparation de ces substances ainsi que pour celle des autres composés phosphorés aromatiques est le chlorure de phosphényle mentionné ci-dessus ; on l'obtient, de même que ses homologues, en chauffant les hydrocarbures aromatiques avec PCl^3 et du chlorure d'aluminium pendant trente heures au réfrigérant ascendant.

L'*arsinobenzène*, $C^6H^5AsO^2$, prend naissance par l'action de la chaleur sur l'*acide phénylarsinique*, $C^6H^5AsO(OH)^2$, c'est-à-dire par perte d'eau.

L'*arsénobenzène*, $C^6H^5As = AsC^6H^5$, se forme par réduction de l'oxyde phénylarsénique, C^6H^5AsO, au moyen de l'acide phosphoreux ; il cristallise en aiguilles jaunâtres. Par oxydation, on obtient l'acide phénylarsinique, $C^6H^5AsO(OH)^2$. — Voyez d'autres composés arséniés aromatiques au § **329**.

On connaît les séries de composés suivantes :

$C^6H^5NO^2$ nitrobenzène ; $C^6H^5N^2C^6H^5$ azobenzène :
$C^6H^5PO^2$ phosphinobenzène ; $C^6H^5P^2C^6H^5$ phosphobenzène ;
$C^6H^5AsO^2$ arsinobenzène ; $C^6H^5As^2C^6H^5$ arsénobenzène :
$C^6H^5NH^2$ phénylamine ;
$C^6H^5PH^2$ phénylphosphine.

Bien que leurs formules soient absolument analogues, ils sont très différents au point de vue des modes de formation ainsi que des propriétés.

XII. Composés métalliques aromatiques.

310. En dehors des dérivés du magnésium (**279**), on ne connaît que ceux du mercure, de l'étain et du plomb. Le *mercure-phényle*, $Hg(C^6H^5)^2$, prend naissance par l'action de l'amalgame de sodium sur le benzène bromé. Il est

cristallin et stable à l'air, comme les composés alcoylés correspondants. Lorsqu'on fait passer ses vapeurs dans un tube porté au rouge, il se décompose en mercure et diphényle; cette décomposition a déjà lieu partiellement quand on le distille.

En chauffant à 110° l'acétate de mercure avec du benzène, il se forme de l'acétate de mercure-phényle, $C^6H^5Hg.OCOCH^3$, c'est-à-dire l'acétate de la base $C^6H^5Hg.OH$ (hydroxyde de mercure-phényle). Les homologues du benzène, le nitrobenzène, etc... donnent des composés analogues.

Homologues du benzène à chaînes latérales substituées.

Lorsqu'un substituant agit sur les homologues du benzène, il peut se fixer non seulement au noyau, mais aussi dans la chaîne latérale. Parmi ces derniers composés ce sont les dérivés du toluène qui sont les mieux étudiés; l'hydrogène du groupe méthyle y est donc remplacé de diverses façons. Ces substances doivent être considérées comme du méthane dont un atome H est remplacé par du phényle et les autres atomes H par d'autres substituants. On pourra donc s'attendre à ce que ces composés aient des propriétés voisines de celles des dérivés aliphatiques correspondants. Il en est réellement ainsi, comme on le verra par la suite.

I. Dérivés halogénés dans la chaîne latérale.

311. Quand on fait agir du chlore ou du brome sur du toluène, la fixation de l'halogène au noyau ou dans la chaîne latérale dépend tout à fait des conditions d'expérience. Les composés $C^6H^4{<}^{O}_{CH^3}$ portent le nom de *toluènes halogénés;* les composés $C^6H^5.CH^2X$ celui de *dérivés benzylhalogénés.* Ces conditions sont les suivantes :

1° *La température.* Si l'on dissout du chlore ou du brome, à température ordinaire ou à basse température, dans du toluène et que l'on conserve la solution dans l'obscurité, l'halogène se fixe essentiellement au noyau avec formation de o- et p-bromotoluène $C^6H^4{<}^{CH^3}_{Cl(Br)}$; plus on élève la température, plus on obtient de dérivé benzylhalogéné $C^6H^5.CH^2Cl(Br)$, jusqu'à ce que ce dernier, à environ 100°, se forme pour ainsi dire quantitativement.

2° *La lumière.* Il est très curieux d'observer l'influence de la lumière sur un mélange de toluène et de brome, possédant une coloration brun foncé.

Dans l'obscurité, à température ordinaire, l'action est très lente, de sorte que ce n'est qu'après plusieurs jours que le brome a complètement disparu, avec formation de HBr et de toluènes bromés. Mais si l'on expose le mélange à la lumière solaire, il se décolore en quelques minutes et le brome s'est fixé quantitativement dans la chaîne latérale.

Dans un grand nombre de cas, on a observé une influence de la lumière sur les réactions chimiques. On a constaté ainsi des transformations, des réactions plus actives et, comme dans le cas présent, la formation de composés tout autres que dans l'obscurité.

3° *La concentration* de l'halogène qui se fixe au toluène. Si l'on mélange du brome et du toluène à 50° dans l'obscurité, dans le rapport moléculaire de 1 : 4.26, c'est que 24.1 °/₀ du produit de réaction sera du bromure de benzyle ; mais si le rapport est de 1 : 28.55 °/₀, il se formera 95.3 °/₀ de bromure de benzyle $C^6H^5.CH^2Br$.

4° *Les catalyseurs.* Les composés halogénés de l'aluminium et du fer ont une action très énergique. Une trace (par exemple : 0.002 mol. $FeBr^3$ pour 1 mol. Br^2) suffit déjà à écarter complètement toutes les autres influences et provoque exclusivement la substitution au noyau, indépendamment du fait que la réaction s'effectue à la lumière, à température élevée ou dans des concentrations différentes.

Les dérivés benzylhalogénés $C^6H^5.CH^2X$ sont faciles à différencier des chlorotoluènes isomères. D'abord, leur atome d'halogène se prête tout aussi facilement à la substitution que l'atome d'halogène des dérivés alcoylhalogénés, tandis que dans les toluènes halogénés isomères, l'halogène est aussi solidement soudé que dans le benzène monohalogéné. Deuxièmement, les dérivés benzylés donnent, par oxydation, de l'acide benzoïque, $C^6H^5.CO^2H$, les toluènes halogénés, par contre, de l'acide benzoïque halogéné, $C^6H^4X.CO^2H$. Troisièmement, les toluènes halogénés possèdent une odeur faible, pas désagréable ; les dérivés benzylhalogénés, au contraire, irritent vivement les muqueuses des yeux ; l'iodure de benzyle surtout (point de fusion 24°) provoque le larmoiement à un degré tel, que le maniement de cette substance est pour ainsi dire intolérable. On l'obtient en faisant digérer du chlorure de benzyle dans l'iodure de potassium.

Le *chlorure* et le *bromure de benzyle* sont des liquides incolores ; le premier bout à 178° et son poids spécifique à 15° est 1.113.

En continuant l'action du chlore ou du brome sur le toluène bouillant, on obtient le *chlorure de benzylidène*, $C^6H^5.CHCl^2$, et le *phénylchloroforme*, $C^6H^5.CCl^3$.

II. Composés renfermant un groupe nitro dans la chaîne latérale. (Pseudo-acides).

312. Dans le phénylnitrométhane, $C^6H^5.CH^2NO^2$, le groupe nitro se trouve dans la chaîne latérale ; car on l'obtient par l'action du chlorure ou iodure de benzyle sur l'azotite d'argent :

$$C^6H^5.CH^2Cl + AgNO^2 = C^6H^5CH^2NO^2 + AgCl.$$

On a affaire ici à un véritable composé nitré ; ceci résulte de la réduction, qui fournit de la benzylamine, $C^6H^5.CH^2NH^2$.

Le phénylnitrométhane, ses dérivés substitués au noyau, ainsi que les composés primaires et secondaires aliphatiques présentent les propriétés de la tautomérie (**234**), c'est-à-dire qu'ils existent sous deux modifications facilement transformables l'une dans l'autre. Le phénylnitrométhane lui-même est liquide et sa solution aqueuse ne donne pas de réaction avec le chlorure ferrique. Mais si l'on prépare le dérivé sodé (au moyen de l'alcoolate de sodium) et si l'on ajoute un acide à sa solution aqueuse pour remettre le phénylnitrométhane en liberté, il se dépose une substance cristallisée qui répond à la composition du phénylnitrométhane et dont la solution aqueuse est colorée par le chlorure ferrique. Après quelques heures, ces cristaux se retransforment en phénylnitrométhane ordinaire, liquide. Le dérivé sodé et sa forme instable correspondante ont très probablement la constitution suivante : $C^6H^5.CH=\overset{\vee}{N}O.ONa$; l'existence d'un groupe hydroxyle se déduit, entre autres, du fait que cette forme, désignée comme composé *aci*-nitré, réagit violemment, même à basse température, sur l'isocyanate de phényle, $C^6H^5N.CO$, alors qu'il n'en est pas de même des composés nitrés ordinaires. Lorsqu'il forme un sel, le phénylnitrométhane, $C^6H^5CH^2NO^2$, se transforme donc en une modification tautomère. Inversement, lorsqu'on le remet en liberté de sa combinaison sodée, on obtient d'abord la forme aci, qui se transforme peu à peu en forme ordinaire.

On peut suivre cette transformation très nettement chez le m-nitrophénylnitrométhane, $C^6H^4<\begin{matrix}NO^2\\CH^2NO^2\end{matrix}$. Ce composé lui-même est incolore, tandis que le dérivé sodé a une coloration jaune intense. Si l'on ajoute à la solution fortement colorée de ce sel une quantité équivalente d'acide chlorhydrique, la coloration jaune ne disparaît que lentement, le composé aci passant à l'état de composé normal.

Cette disparition de coloration est accompagnée encore d'un autre phénomène. Si l'on examine la conductibilité électrique de la solution aussitôt

après y avoir ajouté l'acide chlorhydrique, puis de nouveau quelques minutes après (une fois que la coloration a disparu en grande partie), on trouve que la conductibilité est notablement plus grande lors de la première mesure que lors de la seconde. Ceci s'explique ainsi : la forme acide est un véritable acide et, par conséquent, conductrice en solution aqueuse ; au contraire, la modification normale qui se forme par la suite, ne présente pas de propriétés acides et, par conséquent, sa solution n'est pas conductrice.

Les substances de ce genre qui, en donnant des combinaisons métalliques, se transforment en forme aci, portent le nom de *pseudo-acides*.

On rencontre différents composés donnant naissance à ces formes aci ; les plus importants sont: les nitroparaffines, la nitroacétone, les acides alcoyl-nitroliques, les nitrosamines, les composés oxyazoïques, les pyrazolones, les oximes et les nitrophénols.

313. En dehors des moyens indiqués ci-dessus pour caractériser les pseudoacides, on connaît encore les suivants :

Lorsqu'on met le sel d'un pseudoacide en contact avec un acide minéral fort, l'acide mis en liberté ne se transforme que lentement en modification normale. Si, inversement, on traite cette dernière par une quantité équivalente d'alcali, elle ne se neutralisera que lentement. Cette « neutralisation lente » est donc caractéristique pour un pseudoacide. La transformation de la forme aci ne se manifeste pas toujours de la façon indiquée ci-dessus. Ainsi, dans le cas du dinitroéthane, la transformation de la forme aci libre en pseudoforme $CH^3.CH(NO^2)^2$ s'effectue si rapidement selon la réaction :

$$CH^3.C\begin{cases}NO^2\\NO.ONa\end{cases} + HCl = \underset{\text{aci-dinitroéthane}}{CH^3.C\begin{cases}NO^2\\NO.OH\end{cases}} + NaCl,$$

que, même à 0°, c'est à peine si l'on observe encore une diminution de la conductibilité électrique, c'est-à-dire une transformation.

Dans pareil cas, on peut reconnaître le pseudoacide à un autre critérium, à savoir au fait qu'un composé hydrogéné peu ou pas conducteur forme des combinaisons alcalines qui présentent une réaction neutre. Car, lorsqu'un acide est si faible que sa solution n'est que très peu conductrice, ses sels alcalins doivent être fortement hydrolysés et, par conséquent, leurs solutions doivent présenter une réaction fortement alcaline (*Chimie Inorganique*, **66**). S'il n'en est rien, comme dans le cas du dinitroéthane sodé, l'acide correspondant au sel sera nécessairement différent du nitroéthane lui-même, qui, en solution aqueuse, est neutre et non conducteur.

Même par voie réfractométrique il est possible de démontrer que le sel d'un pseudoacide doit avoir une structure autre que l'acide libre. Si l'on compare la réfraction moléculaire d'un acide, en solution aqueuse ou alcoolique, à celle de son sel de sodium, on trouve une différence constante, même pour les acides faibles. Mais si l'on dissout un composé nitré représentant un pseudoacide dans la quantité équivalente de lessive alcaline, la différence entre la réfraction moléculaire de l'acide et celle du sel sera bien plus grande, ce qui indique qu'en dehors de la formation du sel, il s'est fait une autre réaction, c'est-à-dire la transformation du pseudoacide en forme aci.

III. Acides renfermant du carboxyle dans la chaîne latérale.

314. Parmi les composés à chaîne latérale saturée qui ont leur place ici, il faut mentionner l'*acide phénylacétique*. On peut le préparer par l'action du cyanure de potassium sur le chlorure de benzyle et par saponification du nitrile ainsi formé $C^6H^5.CH^2.CN$, cyanure de benzyle. L'acide fond à 76° et par oxydation fournit de l'acide benzoïque, alors que les acides toluyliques isomères, $C^6H^4<^{CH^3}_{CO^2H}$, se transforment, dans ces conditions, en acides phtaliques bibasiques.

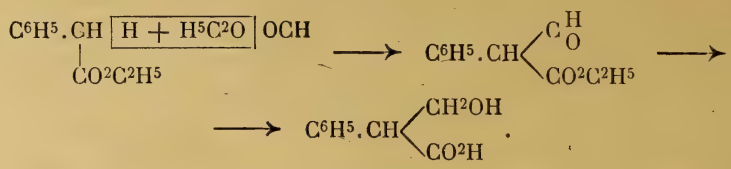
Un dérivé hydroxylé de l'acide phénylacétique est l'*acide phénylglycolique*. Sa structure est $C^6H^5.CHOH.CO^2H$, ainsi qu'il résulte de sa synthèse à partir de la benzaldéhyde et de l'acide cyanhydrique. L'acide phénylglycolique naturel est lévogyre ; l'acide synthétique est dédoublable par des cultures de moisissures (de *penicillium glaucum*) ; il reste l'acide dextrogyre. La transformation en sel de cinchonine provoque également le dédoublement. Le sel de l'acide dextrogyre cristallise d'abord.

L'acide paraphénylglycolique (c'est ainsi qu'on appelle quelquefois la modification inactive) fond à 119° et est très facilement soluble dans l'eau; les acides optiquement actifs, au contraire, fondent à 134° et sont moins solubles dans l'eau.

En ajoutant de la quinine au mélange de benzaldéhyde et d'acide cyanhydrique, la synthèse du nitrile phénylglycolique s'effectue asymétriquement, c'est-à-dire qu'il se forme un nitrile optiquement actif. La quinine agit comme catalyseur optiquement actif, tout comme l'enzyme émulsine, qui provoque également cette synthèse asymétrique.

Il y a lieu de mentionner ici encore l'acide tropique qui rentre dans la composition de l'atropine; il répond à la formule indiquée ci-dessous, étant formé synthétiquement par condensation des éthers phénylacétique et for-

mique (sous l'action de l'alcoolate de Na), suivie de réduction par l'amalgame d'aluminium :



acide tropique.

IV. Alcools aromatiques.

315. Comme type de ces composés, nous mentionnerons l'*alcool benzylique*, $C^6H^5.CH^2OH$, qui possède presque tout à fait les propriétés d'un alcool aliphatique. On le prépare par l'action de l'acétate de potassium sur le chlorure de benzyle, suivie de la saponification de l'acétate obtenu, ou encore par réduction électrolytique de l'acide benzoïque en solution sulfurique, en employant des cathodes de plomb. Sur PCl^5 il réagit facilement en régénérant le chlorure de benzyle ; il donne des éthers-oxydes, éthers-sels, etc., et, en tant qu'alcool primaire, s'oxyde facilement en aldéhyde correspondante, en benzaldéhyde, et plus loin en acide benzoïque. Il ne diffère des alcools aliphatiques que par la manière dont il se comporte vis-à-vis de l'acide sulfurique, sous l'action duquel il se tranforme en masse résineuse, alors que les alcools aliphatiques donnent des éthers-sels ou des oléfines. L'alcool benzylique ne possède pas de propriétés phénoliques; il est insoluble dans les alcalis et, avec le chlorure ferrique, ne donne pas la coloration caractéristique des phénols.

L'alcool benzylique est liquide, difficilement soluble dans l'eau, bout à 206° et ne possède qu'une odeur faible.

V. Composés renfermant NH^2 dans la chaîne latérale.

316. La benzylamine, $C^6H^5.CH^2NH^2$, est le représentant le plus simple d'une amine contenant le groupe NH^2 dans la chaîne latérale. On peut préparer la benzylamine par des méthodes analogues à celles employées pour les amines de la série grasse; ainsi : par l'action du chlorure de benzyle sur l'ammoniaque (dans ces conditions, il se forme aussi de la di- et tribenzylamine), par addition d'hydrogène au benzonitrile, $C^6H^5.CN$, par réduction du phénylnitrométhane, $C^6H^5.CH^2NO^2$, etc. Non seulement par ses

modes de formation, mais aussi par ses propriétés, elle se rattache tout à fait aux amines primaires de la série grasse ; ainsi, elle est fortement alcaline, ne donne pas de composés diazoïques, etc. C'est un liquide à odeur ammoniacale, qui bout à 185° ; elle est entraînable par la vapeur d'eau ; son poids spécifique est de 0.983 à 19° ; elle absorbe l'acide carbonique de l'air. En solution aqueuse, elle est fortement alcaline. C'est donc une base bien plus forte que l'aniline, dont le groupe NH^2 se trouve sous l'influence directe du phényle.

Composés renfermant une chaîne latérale non saturée.

Hydrocarbures, alcools et aldéhydes.

317. Le *styrolène*, $C^6H^5.CH = CH^2$, se rencontre dans le *storax* et dans le goudron de houille et peut s'obtenir en chauffant l'acide cinnamique en présence d'eau, cet acide perdant, dans ces conditions, CO^2. C'est un liquide a odeur agréable, bouillant à 146°. A chaud et même lentement à température ordinaire, le styrolène se transforme en une masse vitreuse, le *métastyrolène*, qui est un polymère à poids moléculaire inconnu. Le styrolène possède la propriété d'addition comme les corps à double liaison ; traité par l'acide azotique, il donne un dérivé nitré, dont le groupe NO^2 se trouve dans la chaîne latérale ; c'est le *nitrostyrolène*, $C^6H^5.CH = CHNO^2$. La structure de ce composé résulte de sa formation par condensation de la benzaldéhyde avec le nitrométhane :

$$C^6H^5.CHO + H^2CHNO^2 = C^6H^5CH = CHNO^2 + H^2O.$$

Le *phénylacétylène*, $C^6H^5.C \equiv CH$, peut être obtenu en traitant le produit de réaction de PCl^5 sur l'acétophénone, c'est-à-dire $C^6H^5.CCl^2CH^3$, par la potasse, ou encore en chauffant le sel de cuivre de l'*acide phénylpropiolique*, $C^6H^5.C \equiv C.COOH$, en présence d'eau. Il présente une grande analogie avec l'acétylène ; il donne par exemple, des dérivés métalliques. En se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, il fixe une molécule d'eau et se transforme en acétophénone.

L'*alcool cinnamique*, $C^6H^5.CH = CH.CH^2OH$, cristallise en aiguilles et se rencontre à l'état d'éther de l'acide cinnamique dans le storax ; il possède une odeur de jacinthes. Oxydé avec ménagement, il donne de l'acide cinnamique ; par oxydation plus énergique, de l'acide benzoïque.

L'*aldéhyde cinnamique*, $C^6H^5.CH = CH.C\overset{H}{\underset{O}{}}$, le principe odorant de la canelle, constitue la majeure partie de l'essence de canelle et peut en être extraite par sa combinaison bisulfitique. C'est une huile à odeur agréable, bouillant à 246° ; au contact des acides concentrés, elle fournit une matière résineuse et donne avec l'ammoniaque un composé $N^2(C^6H^5C^3H^3)$; elle réagit donc avec lui comme la benzaldéhyde.

Acides non saturés.

318. Le plus important est l'*acide cinnamique*, $C^6H^5.CH = CH.CO^2H$; on le rencontre dans les baumes du Pérou et de Tolu, ainsi que dans le storax. Synthétiquement, on le prépare d'après la réaction de Perkin ; on chauffe la benzaldéhyde en présence d'acétate de sodium et ajoute de l'anhydride acétique, qui fait fonction de déshydratant :

$$C^6H^5.C\begin{matrix}H\\O\end{matrix} + H^2CH.CO^2Na = C^6H^5.CH : CH.CO^2Na + H^2O.$$

cinnamate de Na.

Les benzaldéhydes substituées, ainsi que les homologues de l'acide acétique et les acides bibasiques se prêtent également à la réaction de Perkin ; celle-ci permet donc de préparer un grand nombre d'acides aromatiques monovalents non saturés.

L'acide cinnamiqne s'obtient aussi par l'action du *chlorure de benzylidène*, $C^6H^5.CHCl^2$, sur l'acétate de sodium.

L'acide cinnamique cristallise en fines aiguilles, qui fondent à 134° et sont très difficilement solubles dans l'eau froide. Il présente tout à fait le caractère des corps à double liaison ; il possède donc la propriété de donner ses produits d'addition et réduit une solution de permanganate et de soude.

La formule de constitution fait prévoir deux stéréoisomères :

$$\begin{matrix} C^6H^5 - C - H \\ \| \\ HC - CO^2H \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} C^6H^5 - C - H \\ \| \\ CO^2H - C - H \end{matrix}$$

formule trans. formule cis.

En dehors de l'acide fondant à 134°, on connaît encore trois autres acides cinnamiques, un acide isocinnamique qui fond à 42°, un autre acide isocinnamique qui fond à 58° et un acide allocinnamique qui fond à 68° ; il a été difficile de les caractériser. Une étude détaillée a démontré qu'on avait affaire ici à un cas de trimorphisme. Car, lorsqu'on fait fondre l'un de ces acides et qu'on refroidit rapidement le produit, ce sera l'acide iso fondant à 42° qui cristallisera. Si l'on chauffe ce dernier à 44° et si l'on amorce ce produit fondu par l'acide iso, qui fond à 58°, le produit fondu se fige aussitôt et présente le même point de fusion. Si, maintenant, l'on fait fondre cet acide, si l'on élève la température à environ 64° et amorce ensuite par l'acide allo, il se figera pour la troisième fois et se trouvera alors transformé en ce dernier acide. Les trois acides peuvent donc être considérés comme chimiquement identiques. Ils répondent à la formule cis ; car ils prennent naissance par réduction modérée de l'acide phénylpropiolique, $C^6H^5.C : C.CO^2H$, en employant l'hydrogène et le palladium colloïdal comme catalyseur. Au schéma on reconnaît sans difficulté, que le passage d'une triple liaison en double liaison doit conduire à la formule cis. L'acide cinnamique ordinaire, stable, qui fond à 134°, répondra alors à la formule trans.

Il peut être transformé en forme cis grâce aux rayons ultraviolets. A cet effet, on dissout l'acide dans le benzène, puis on l'expose à ces rayons pendant dix jours.

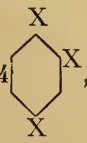
Dérivés benzéniques substitués deux fois et davantage.

On en connaît un grand nombre; mais ici nous ne parlerons en détail que de quelques-uns, qui ont un intérêt particulier au point de vue théorique ou industriel. Pour avoir un aperçu systématique, nous adopterons pour l'introduction des substituants dans les dérivés monosubstitués le même ordre qu'aux chapitres précédents. Nous traiterons donc d'abord les dérivés halogènes polyvalents, puis les nitrobenzènes, acides sulfoniques, phénols substitués, etc.

D'une façon générale, on peut dire dès à présent que l'existence simultanée de substituants n'exclut pas leurs fonctions normales, bien que souvent elles s'influencent notablement entre elles.

I. Dérivés polyhalogénés.

319. Ils peuvent se préparer par l'action directe du chlore ou du brome sur les hydrocarbures aromatiques en présence d'un catalyseur, notamment d'un sel halogéné de fer. Pour cela, il suffit d'ajouter au liquide un peu de poudre de fer sèche et d'y faire passer un courant de chlore ou d'y verser goutte à goutte du brome. Lorsqu'il existe déjà un atome d'halogène au noyau benzénique, le nouvel atome se placera de préférence en position para.

A côté de cela, il se forme les composés ortho et méta, ce dernier en faible quantité. Le m-dichloro- (ou dibromo-) benzène peut être obtenu par réduction du m-dinitrobenzène (**321**), suivie de diazotation. Les dérivés paradihalogénés sont solides, les isomères ortho et méta sont liquides. Lorsqu'il y a fixation de trois atomes d'halogène au noyau, on obtient essentiellement le composé **1, 2, 4** 

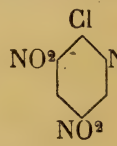
, le benzène trihalogéné asymétrique ; car ce dernier peut prendre naissance en partant de l'un des trois benzènes dihalogénés. Même dans le cas du benzène, on arrive, par chloruration prolongée, à substituer tous les six hydrogènes ; on obtient ainsi C^6Cl^6, le chlorure de Julin, qui cristallise en aiguilles incolores, fondant à

229°. Ce composé est très stable et difficilement soluble dans la plupart des dissolvants; on l'obtient souvent aussi par chloruration énergique de différents dérivés benzéniques, les substituants se trouvant alors chassés par le chlore.

II. Dérivés nitrohalogénés.

320. Par nitration du benzène monohalogéné, on obtient exclusivement le dérivé ortho et para, et davantage de ce dernier. Ainsi, la nitration du benzène chloré à température ordinaire donne en chiffres ronds 70 0/0 de para- et 30 0/0 d'orthochloronitrobenzène $C^6H^4<^{Cl}_{NO^2}$. Lorsqu'on veut préparer le méta-chloronitrobenzène, il faut partir du nitrobenzène qui peut être chloré intégralement à température élevée; il suffit de lui ajouter 20 0/0 de son poids de $SbCl^5$. Par diazotation de la m-nitraniline, on obtient également les benzènes m-nitrohalogénés.

Tandis que dans les benzènes monohalogénés l'halogène ne se prête pas à la substitution, il n'en est pas de même pour les benzènes para- et ortho-nitrohalogénés; ainsi, lorsqu'on les chauffe en présence de $NaOCH^3$ en solution alcoolique ou d'ammoniaque alcoolique, l'atome d'halogène est échangé contre OCH^3 ou NH^2. Par contre dans les benzènes méta-nitrohalogénés, l'halogène est aussi immobile que dans les benzènes monohalogénés non substitués.

Cette mobilité augmente encore notablement lorsque plusieurs groupes nitro se trouvent dans le noyau en position ortho et para par rapport à l'halogène. Dans le *chlorure de picrile*, 

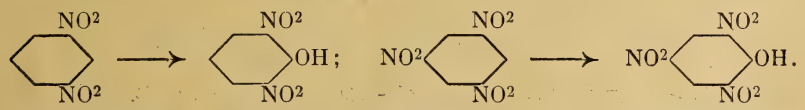
, l'atome de chlore est très facilement remplaçable par toutes sortes de substituants; il se comporte comme un chlorure d'acide. Au contact de l'eau chaude, par exemple, il se décompose en acide chlorhydrique et acide picrique $C^6H^2(NO^2)^3OH$, et en présence d'ammoniaque, il donne la picramide, $C^6H^2(NO^2)^3NH^2$.

III. Dérivés polynitrés.

321. En nitrant le benzène par l'acide azotique fumant, à température élevée, on obtient le *méta-dinitrobenzène*, à côté de quelques 0/0 de l'isomère ortho et d'une très petite quantité de l'isomère para. Le m-dinitroben-

zène est une substance cristallisant en aiguilles incolores, fusibles à 90°. Son produit de réduction, la m-phénylènediamine, sert dans la fabrication des colorants à base d'aniline. Par nitration encore plus énergique, c'est-à-dire en chauffant à 140° le m-dinitrobenzène avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique fumant, on obtient le *trinitrobenzène symétrique* (1, 3, 5). Le trinitrotoluène symétrique, connu dans l'industrie sous le nom de *trotyle*, se prépare en grand comme matière explosive.

Dans les benzènes plusieurs fois nitrés, la mobilité des atomes d'hydrogène et des groupes nitro est bien plus prononcée que dans le mononitrobenzène, dans lequel elle est très faible ; ainsi, le dinitrobenzène se transforme par oxydation très incomplètement en *dinitrophénol* ($OH,NO^2,NO^2 = 1,2,6$) ; le trinitrobenzène, par contre, se transforme intégralement en *acide picrique* ou trinitrophénol (**324**) :



m-dinitrobenzène. dinitrophénol. trinitrobenzène. acide picrique.

Quant au groupes nitro, il y en a un dans l'ortho- et dans le paradinitrobenzène qui peut être substitué quantitativement par OC^2H^5 ou OCH^3, lorsqu'on soumet ces corps à l'action de l'éthylate ou du méthylate de sodium :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NO^2\\NO^2\end{matrix}\right. + NaOCH^3 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OCH^3\\NO^2\end{matrix}\right. + NaNO^2.$$

ortho et para.

Chose curieuse, cet échange ne se produit pas dans le m-dinitrobenzène. Par contre, dans le trinitrobenzène symétrique, dans lequel tous les trois groupes sont en position méta, l'un des groupes nitro est très facilement remplaçable par OCH^3.

De plus l'*o-dinitrobenzène*, bouilli avec de la lessive de soude, donne du *nitrophénol*, et chauffé avec de l'ammoniaque alcoolique, de la *nitraniline :*

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}\boxed{NO^2\,1 + Na}\,OH\\NO^2\,2\end{matrix}\right. = NaNO^2 + C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\NO^2\end{matrix}\right.$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NO^2\,1\\NO^2\,2\end{matrix}\right. + HNH^2 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}NH^2\\NO^2\end{matrix}\right. + HNO^2.$$

Il n'est pas possible d'introduire dans le benzène plus de trois groupes nitro par nitration directe ; déjà lors de l'introduction du troisième groupe

nitro la résistance est notable. Les homologues du benzène se transforment plus facilement que le benzène lui-même en dérivés nitrés supérieurs.

Le *trinitrobutylxylène* (qui contient un groupe butyle tertiaire) s'emploie en parfumerie à cause de son odeur intense de musc. Dans le commerce, on le désigne sous le nom de *musc artificiel* ou *tonkinol*.

IV. Acides benzène-sulfoniques substitués.

322. Lorsqu'on fait digérer le benzène chloré ou bromé dans l'acide sulfurique concentré ou mieux encore dans l'acide sulfurique fumant, il se forme exclusivement de l'acide para-chloro (bromo) benzènesulfonique, dont les propriétés sont très voisines de l'acide benzènesulfonique non substitué.

Chose curieuse, lorsqu'on fait fondre les *acides bromobenzènesulfoniques* avec de la potasse, ils se transforment, tous les trois, en résorcine $C^6H^4 < {OH\ 1 \atop OH\ 3}$. Nous nous trouvons, ici, en présence d'un des rares cas, dans lesquels un groupe ne se met pas à la place du substituant qu'il remplace. Nous rencontrerons encore quelques autres exemples de ce genre.

Aussi bien par nitration de l'acide benzènesulfonique que par sulfonation du nitrobenzène, on obtient essentiellement de l'*acide métanitrobenzènesulfonique* à côté des isomères ortho et para comme produits secondaires.

Quand on chauffe à température élevée le benzène et ses homologues avec de l'acide sulfurique fumant il se forme les acides di- et trisulfoniques ; ici non plus, on n'a réussi à introduire plus de trois groupes sulfoniques. La formation d'acide benzènetrisulfonique se trouve notablement facilitée par l'addition de sulfate d'argent. Quant à la formation de l'acide disulfonique, on obtient, en partant du benzène, essentiellement de l'acide m-disulfonique. Mais si l'on chauffe ce dernier assez longtemps et à température élevée, il se transforme partiellement en acide para-disulfonique ; mais inversement, ce dernier se retransforme, dans les mêmes conditions, partiellement en acide méta. L'acide benzène-ortho-disulfonique ne s'obtient pas par sulfonation directe du benzène.

V. Phénols substitués.

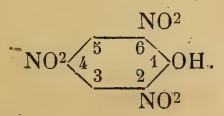
323. Par l'action directe du chlore et du brome sur le phénol, on obtient, sans que l'emploi d'un catalyseur soit nécessaire, du phénol o- et p-chloré ou bromé, composés qui prennent aussi naissance en partant des nitroben-

zènes halogénés, par réduction suivie de diazotation. L'halogénation se poursuit même très facilement, surtout en solution aqueuse. Nous avons déjà vu au § **283** qu'en ajoutant de l'eau de brome au phénol dissous dans l'eau, il se formait, même à température ordinaire, du tribromophénol. Les dérivés ortho ont une odeur forte et très pénétrante. Les ortho- et méta-chloro- et bromophénols sont liquides à température ordinaire, les isomères para sont solides (**278**). En les fondant avec de la potasse, on peut remplacer leur halogène par de l'hydroxyle; toutefois, on n'obtient pas toujours le dérivé hydroxylé correspondant. Le caractère acide des phénols est notablement renforcé par l'introduction de l'halogène ; le trichlorophénol, par exemple, décompose les carbonates.

L'iode ne peut se substituer dans les phénols qu'en présence d'un oxydant qui permette l'oxydation de l'acide iodhydrique formé ; car ce dernier enlèverait de nouveau l'atome d'iode du phénol iodé.

La grande facilité avec laquelle les atomes d'hydrogène du noyau sont remplacés dans le phénol — en comparaison à ceux du benzène — se manifeste également, lorsqu'on les traite par l'acide azotique. Alors que le benzène n'est nitré que par l'action de l'acide azotique concentré, il se forme de l'o- et du p-*nitrophénol*, lorsqu'on traite le phénol par l'acide azotique étendu, à basse température. Les deux isomères peuvent être séparés par distillation dans la vapeur d'eau ; le dérivé ortho passe tout seul. Le m-nitrophénol peut se préparer au moyen de la m-nitraniline en passant par le dérivé diazoïque. L'ortho-nitrophénol est jaune et a une odeur caractéristique, le m- et le p-nitrophénol sont incolores, mais donnent (comme le dérivé ortho) des phénolates fortement colorés (**361**). Dans les nitrophénols, le caractère acide du phénol est plus marqué ; tous décomposent les carbonates. Voir aussi aux §§ **320** et **321** ce qui a été dit sur les nitrophénols.

324. Le nitrophénol le plus connu est l'*acide picrique*, trinitrophénol 1, 2, 4, 6 :



Il prend naissance lorsqu'on fait bouillir les matières animales et végétales les plus diverses, telles que la soie, le cuir, la laine, les résines, l'aniline, l'indigo, etc., en présence d'acide azotique concentré. Pour la constitution, voyez § **348**. On le prépare en dissolvant le phénol dans l'acide sulfurique concentré et en versant avec précaution cette solution

petit à petit dans l'acide azotique concentré (poids spécifique de cette solution 1,4). Au début, la réaction est violente; une fois qu'elle est terminée, on chauffe encore pendant quelque temps au bain-marie. L'acide picrique cristallise par refroidissement en paillettes jaunes. Il ne peut subir de nouvelle nitration; c'est donc le *produit final* de l'action de l'acide azotique sur le phénol. Ceci explique aussi sa formation à partir des substances très diverses, mentionnées ci-dessus.

L'acide picrique, à l'état cristallisé, n'est que très peu coloré en jaune; par contre, sa solution aqueuse est d'un jaune intense. Comme il est — en tant qu'acide fort — fortement ionisé dans l'eau, cette coloration jaune est due à l'anion; il est vrai qu'il se fait aussi une transposition, voir § **361**. La molécule non ionisée est incolore, ainsi qu'on peut en conclure d'après la solution incolore de l'acide picrique dans l'éther de pétrole. L'acide picrique est très difficilement soluble dans l'eau froide et non entraînable dans la vapeur d'eau; il fond à 122° et crépite lorsqu'on le chauffe rapidement.

D'après les réactions suivantes, cet acide est comparable à un acide carbonique. PCl^5 remplace le groupe hydroxyle intégralement par du chlore; on obtient le *chlorure de picryle*, voir § **320**. Le picrate d'argent et l'iodure de méthyle donnent naissance à l'éther méthylique, qui possède les propriétés d'un éther-sel; il est saponifiable par ébullition avec les alcalis et se transforme, sous l'action de l'ammoniaque, en picramide (**329**). Ces faits montrent très nettement combien la présence des trois groupes nitro augmente la mobilité du quatrième groupe.

L'acide picrique donne des sels bien cristallisés de couleur jaune ou rouge, les *picrates*, qui sont très explosibles. Le sel de potassium est difficilement soluble dans l'eau; de même que le sel d'ammonium, il détone violemment par le choc. L'acide lui-même ne détone pas dans ces conditions. Absorbé en petites quantités pendant quelque temps, le sel de potassium colore d'abord la conjonctive et, par la suite, toute la peau en jaune.

L'acide picrique donne avec un grand nombre d'hydrocarbures aromatiques des combinaisons moléculaires; ainsi, avec la naphtaline, un corps de composition suivante : $C^{10}H^8.C^6H^2(NO^2)^3OH$. Ces composés cristallisent très bien et servent souvent avantageusement à la précipitation des hydrocarbures ou à leur identification (grâce à leur point de fusion). L'acide peut en être éliminé avec facilité par l'ammoniaque. L'acide picrique possède une saveur extrêmement amère; de là son nom (πικρός, amer). Son réactif est le cyanure de potassium qui donne une coloration rouge. Le composé ainsi formé a reçu le nom d'*acide isopurpurique*.

L'acide picrique sert — généralement sous forme de sel d'ammonium —

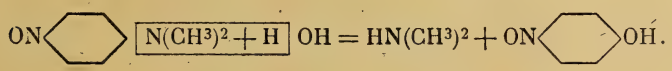
à la préparation de l'explosif connu sous le nom de mélinite. Autrefois, il était très employé aussi comme matière colorante jaune pour la soie et la laine.

Les *acides* ortho- et para-*phénolsulfoniques* s'obtiennent en dissolvant le phénol dans l'acide sulfurique concentré. L'acide méta prend naissance lorsqu'on soumet l'acide m-benzènedisulfonique à la fusion alcaline. L'acide ortho présente la particularité de se transformer facilement en acide para. Le phénol se sulfone bien plus facilement que le benzène; les deux acides sulfoniques mentionnés se forment déjà à température ordinaire en partant du phénol et de l'acide.

325. Le *nitrosophénol* ou *quinonoxime* réagit, dans certains cas, comme s'il possédait la structure $C^6H^4 < \begin{matrix} NO & 1 \\ OH & 4 \end{matrix}$, alors que son mode de formation à partir de la quinone (**328**) et de l'hydroxylamine lui assigne la constitution $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup NOH \\ \diagdown O \end{matrix}$.

Il prend naissance par l'action de l'acide azoteux sur le phénol, ainsi que par l'action des alcalis sur la nitrosodiméthylaniline (**289**) :

$$C^6H^4 < \begin{matrix} \boxed{H + HO}\ NO \\ OH \end{matrix} = C^6H^4 < \begin{matrix} NO \\ OH \end{matrix} + H^2O$$



Le nitrosophénol forme des paillettes blanches, qui brunissent très facilement à l'air. Sous l'action de la chaleur il détone. Tout comme les autres oximes, il donne des sels avec les bases et cristallise en aiguilles incolores qui brunissent rapidement à l'air. Lorsqu'on le soumet à l'oxydation ou à la réduction, il réagit comme nitrosophénol, en donnant du nitrophénol et de l'aminophénol.

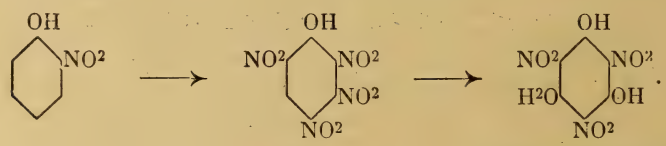
Les oxydants attaquent bien plus facilement le phénol que le benzène (**283**). Ceci s'applique encore davantage aux *phénols polyvalents* dont beaucoup sont même des réducteurs en solution alcaline.

326. Parmi les *phénols divalents*, le dérivé ortho se rencontre dans un grand nombre de résines et porte le nom de *pyrocatéchine;* par fusion alcaline, on peut l'extraire de l'acide ortho-phénolsulfonique. La pyrocatéchine est cristallisée et facilement soluble dans l'eau (point de fusion 104°). Au contact de l'air, sa solution alcaline devient d'abord verte et ensuite noire. La solution aqueuse précipite l'argent dans une solution

d'azotate d'argent, même à température ordinaire; le chlorure ferrique lui communique une coloration verte. L'éther monométhylique $C^6H^4 < {OCH^3\ 1 \atop OH\ \ 2}$ de la pyrocatéchine est le *gaïacol;* on le trouve dans le goudron de hêtre. L'éther diméthylique de la pyrocatéchine porte le nom de *vératrol.* Il possède une odeur agréable.

La *résorcine*, métadioxybenzène, $C^6H^4 < {OH\ 1 \atop OH\ 3}$, point de fusion 119°, se prépare industriellement par fusion alcaline de l'acide m-phénylènedisulfonique, $C^6H^4 < {SO^3H\ 1 \atop SO^3H\ 3}$. Le chlorure ferrique produit une coloration violet foncé; avec l'eau de brome on obtient la résorcine tribromée. Elle est cristallisée, incolore, mais brunit à l'air; elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Voir au § **338** une réaction sensible de la résorcine.

L'*acide styphnique*, $C^6H \left\{ {(OH)^2 \atop (NO^2)^3} \right.$, est un exemple d'un dioxybenzène nitré. On l'obtient au moyen de la résorcine et de l'acide azotique froid; il prend aussi naissance par l'action de cet agent sur certaines résines de gomme. Le m-nitrophénol passe également à l'état d'acide styphnique, lorsqu'on le soumet à une action très énergique d'acide azotique; il se forme d'abord un corps tétranitré dont l'un des groupes nitro est tellement mobile qu'il est échangé déjà sous l'action de l'eau contre de l'hydroxyle, avec formation d'acide styphnique :



acide styphnique.

L'*hydroquinone*, paradioxybenzène, point de fusion 170°, est surtout caractérisée par le fait qu'elle passe, par oxydation, à l'état de quinone $C^6H^4O^2$ (**328**) en perdant deux atomes d'hydrogène; inversement, par réduction, cette dernière peut être retransformée facilement en hydroquinone. Grâce à ces propriétés réductrices, on l'emploie comme révélateur en photographie. Au contact de l'ammoniaque elle se colore en rouge brun avec formation de composés complexes. Comme ses isomères, elle est facilement soluble dans l'eau.

Les dioxybenzènes peuvent être séparés au moyen de l'acétate de plomb. Dans ces conditions, la pyrocatéchine donne un précipité blanc, la résorcine ne précipite pas, et l'hydroquinone seulement en présence d'ammoniaque.

Le *tournesol* s'obtient dans la fermentation de certains lichens (par exemple : Rocella tinctoria) en présence d'ammoniaque et de carbonate de potassium. C'est un dérivé de l'*orcine*, dioxytoluène symétrique, $C^6H^3.CH^3.(OH)^2 = 1, 3, 5$.

327. Le *phénol trivalent, pyrogallol*, $C^6H^3\begin{cases}OH\ 1\\OH\ 2\\OH\ 3\end{cases}$, s'obtient en chauffant l'acide gallique, qui, dans ces conditions, perd CO^2 :

$$\underset{\text{acide gallique.}}{C^6H^2(OH)^3CO^2H} = C^6H^3(OH)^3 + CO^2.$$

Le pyrogallol (point de fusion 132°) est cristallisé et facilement soluble dans l'eau; en solution alcaline c'est un réducteur énergique, qui absorbe facilement l'oxygène de l'air (en brunissant); grâce à cette propriété, il est utilisé dans l'analyse des gaz. Toutefois, dans cette oxydation, il se forme, dans certaines conditions, une petite quantité d'oxyde de carbone. Il s'emploie comme teinture pour les cheveux et comme révélateur en photographie.

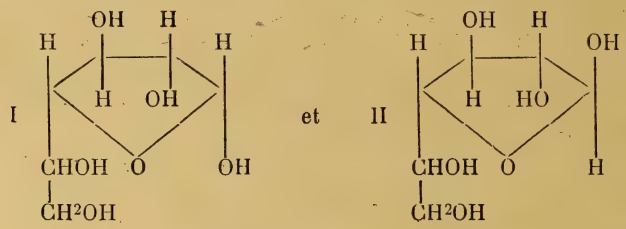
A plusieurs reprises nous avons appelé l'attention sur l'action de l'acide borique sur la conductibilité des composés hydroxylés. Bœseken a examiné aussi ce qui se passait dans le cas des phénols polyvalents et il est arrivé à des résultats qui ont une portée plus générale. Il trouva ainsi que parmi les trois benzènes dihydroxylés seule la pyrocatéchine communiquait à l'acide borique en solution aqueuse une conductibilité fortement élevée, qu'il en était de même pour le pyrogallol, mais non pas pour les autres phénols polyvalents. Ainsi, par exemple, il a préparé de l'acide borique et aussi de la pyrocatéchine une solution demi-normale; la première avait une conductibilité de 25.7×10^{-6}, la dernière de 13.6×10^{-6}. Or, une solution contenant les deux substances en concentration demi-normale possédait une conductibilité de 555.2×10^{-6}, alors que la somme de ces valeurs pour la pyrocatéchine et l'acide borique séparément n'est que $(25.7 + 13.6)10^{-6} = 39.3 \times 10^{-6}$. Dans le cas de la résorcine, la conductibilité d'une solution demi-normale a été trouvée $= 5.7 \times 10^{-6}$; pour l'acide borique + la résorcine 25.0×10^{-6} au lieu de $(25.7 + 5.7) \times 10^{-6} = 31.4 \times 10^{-6}$. Dans le premier cas, par conséquent, il y a une très forte élévation, dans le second une faible diminution de la conductibilité.

Or, la pyrocatéchine et le pyrogallol renferment deux groupes OH situés à des atomes de carbone directement liés ensemble; mais ceci ne suffit pas pour produire une augmentation de la conductibilité, car le glycol $CH^2OH.CH^2OH$ ne la provoque pas. L'élévation doit être attribuée au fait que dans les deux phénols polyvalents mentionnés les groupes OH se trouvent également dans le même plan et du même côté des atomes de carbone, ce

qui rend la formation d'un système cyclique possible, comme par exemple $\begin{matrix}-C-O\\ |\\ -C-O\end{matrix}\!\!>\!B.OH$, où le degré de dissociation est de beaucoup supérieur à celui de l'acide borique lui-même.

On possède par conséquent dans la variation de la conductibilité des alcools polyvalents, grâce à l'acide borique, un moyen pour déterminer leur structure. Le glycol ne doit donc pas renfermer ses deux groupes OH en position correspondante et il doit répondre à la formule $\begin{matrix}HO.CH^2\\ |\\ H^2C.OH\end{matrix}$; l'érythrite, la mannite, la dulcite, la sorbite qui augmentent la conductibilité de l'acide borique, doivent renfermer au moins deux groupes OH en position correspondante.

Très intéressant est le rapport entre la variation de la conductibilité du glucose α et β sous l'influence de l'acide borique et la mutarotation (**208**). Ce dernier phénomène se produit par suite de la transformation partielle des deux formes stéréoisomères α et β l'une dans l'autre jusqu'à ce qu'il se soit produit un état d'équilibre. L'étude de la structure stéréochimique de ces stéréoisomères a démontré qu'il fallait la représenter par les formules suivantes :



en admettant le plan de l'anneau de quatre atomes C et un atome O qui se trouve dans le glucose comme étant représenté dans ces figures par le pentagone. Cependant, on n'avait pu déterminer laquelle de ces formules devait être attribuée à la modification α et laquelle à β. Or, la formule I renferme deux groupes OH voisins, situés du même côté du plan de l'anneau, ce qui n'est pas le cas de la formule II. Une substance répondant à la formule I devra donc augmenter la conductibilité de l'acide borique, contrairement à II; toutefois, cette variation de la conductibilité s'égalisera pour les deux substances par suite de la formation d'un équilibre, de même que le pouvoir rotatoire de l'une des modifications augmente avec le temps, tandis que l'autre diminue.

Or, l'expérience a démontré, en effet, que la conductibilité du mélange acide borique + α-glucose diminuait, tandis que celle du mélange acide borique + β-glucose augmentait; ainsi se trouve établi que l'α-glucose possède la constitution I, le β-glucose la constitution II.

La *phloroglucine*, $C^6H^3\!<\!\begin{matrix}OH\ 1\\ OH\ 3\\ OH\ 5\end{matrix}$, trioxybenzène symétrique, prend naissance, quand on soumet certaines résines à la fusion alcaline. Elle est

cristallisée; sa solution aqueuse est colorée en violet foncé par le chlorure ferrique. Un mode de formation curieux consiste à chauffer l'éther malonique sodé.

Cette réaction s'effectue de la façon suivante :

Sous l'action de l'éthylate de sodium qui prend naissance, une partie de l'éther malonique est transformée en éther acétique et éther carbonique :

$$CH^2(CO^2C^2H^5)^2 + C^2H^5OH = \underset{\text{éther acétique.}}{CH^3.CO^2C^2H^5} + \underset{\text{éther carbonique.}}{CO^3(C^2H^5)^2}.$$

L'éther acétique se condense avec l'éther malonique en donnant de l'éther acétonedicarbonique :

$$(CO^2C^2H^5)^2CH^2 + C^2H^5OOC.CH^3 = \underset{\text{éther acétonedicarbonique.}}{(CO^2C^2H^5)^2CH.CO.CH^3} + C^2H^5OH.$$

Enfin, ce dernier se condense avec une nouvelle molécule d'éther malonique pour donner de l'éther phloroglucinedicarbonique :

$$\begin{array}{l} (CO^2C^2H^5)^2.C \\ \qquad\qquad CO \end{array}\boxed{\begin{array}{l} H. \\ OC^2H^5 \end{array}}\boxed{\begin{array}{l} COCH^2 \\ CH^3.CO \end{array}}\boxed{\begin{array}{l} H \\ OC^2H^5 \end{array}} \longrightarrow \begin{array}{l} (CO^2C^2H^5)^2.C\,.\,CO\,.\,CH^2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CO.CH^2.CO \end{array}$$

En le fondant avec de la potasse, les groupes carboxéthyles ($—CO^2C^2H^5$) sont substitués par de l'hydrogène et il en résulte de la phloroglucine pure.

D'après le schéma ci-dessus, la phloroglucine répondrait à la structure I :

c'est-à-dire qu'elle serait un hexaméthylène, dans lequel trois groupes méthyléniques (CH^2) sont remplacés par des groupes carbonyles (CO); par conséquent, on devrait la considérer comme du *tricétohexaméthylène*. Or, on a trouvé que la phloroglucine réagissait, en effet, comme si elle possédait cette structure; avec trois molécules d'hydroxylamine, par exemple, elle donne naissance à une trioxime. Mais d'autre part, elle possède le caractère d'un phénol; ainsi, avec le chlorure d'acétyle, elle fournit un triacétate. Elle réagit donc sous deux formes tautomères, comme dérivé hexaméthylénique (I) et comme trihydroxybenzène (II).

Dans la phloroglucine, il s'agit du cas très curieux d'un dérivé benzénique se transformant en dérivé hexaméthylénique uniquement par déplacement intramoléculaire (de l'hydrogène des groupes hydroxyles).

Ainsi s'explique aussi le fait que lorsqu'on traite la phloroglucine (et

d'autres phénols supérieurs) par la potasse et un iodure alcoolique, une partie des groupes alcoyles se fixe au carbone plutôt qu'à l'oxygène; car dans les groupes méthyléniques de la forme tautomère, l'hydrogène doit être remplaçable par du métal (**199**).

Pour déterminer si la phloroglucine a la forme énolique ou cétonique, on a recours à une méthode qui, dans beaucoup de cas analogues, a rendu des services considérables, c'est-à-dire l'étude des *spectres d'absorption dans les rayons ultra-violets*. Hartley, l'auteur de cette méthode, opérait de la façon suivante : On produit un arc électrique entre deux pointes de fer. Cet arc fournit de nombreuses raies dans la partie ultraviolette du spectre. On décompose ses rayons par un prisme de quarz et les fait traverser une solution aqueuse ou alcoolique, qui contient la substance à examiner dans une concentration déterminée.

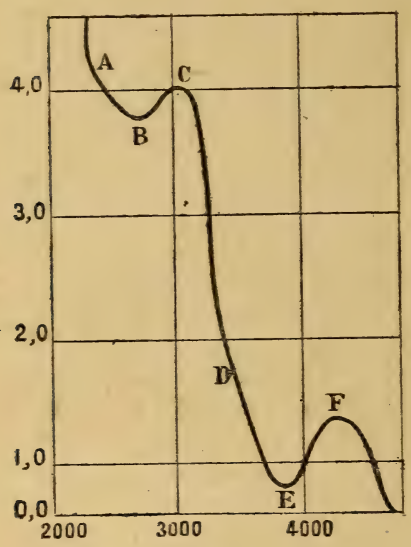


Fig. 84.

Les rayons sont partiellement absorbés dans leur partie ultra-violette, ce qui donne naissance à une ou plusieurs bandes d'absorption que l'on peut photographier. Ces bandes proviennent de la substance dissoute, vu que l'eau ou l'alcool seul n'en produisent pas.

De la même façon on photographie les bandes d'absorption d'un certain nombre de dilutions de la solution primitive, ou d'un certain nombre d'épaisseurs de couche (ce qui revient au même), jusqu'à ce que la dilution soit devenue si forte ou l'épaisseur de couche si faible que les bandes d'absorption disparaissent.

On superpose les photographies obtenues suivant la diminution de l'épaisseur de couche (augmentation de dilution) de façon à ce que les mêmes longueurs d'onde λ $\left(\text{ou nombres de vibration } \frac{1}{\lambda}\right)$ coïncident. Si l'on trace une courbe le long des bords des bandes d'absorption, on obtiendra, par exemple, une courbe comme celle représentée dans la figure 84; pour diminuer la longueur de la figure, elle a été construite avec les logarithmes des épaisseurs de couche comme ordonnée au lieu des épaisseurs de couche elles-mêmes. Cette figure indique que la substance examinée possède deux bandes d'absorption, ABC et DEF, dont la dernière est plus *persistante* que la première, c'est-à-dire qu'elle ne disparaît que lorsque l'épaisseur de couche est bien plus faible.

Dans ses nombreuses déterminations, Hartley a trouvé que, d'une façon

générale, les composés aliphatiques présentaient une absorption générale dans l'ultraviolet, c'est-à-dire ne donnaient pas de bandes d'absorption, contrairement aux composés aromatiques, pour les formes tautomères desquels on trouve souvent une position et une persistance très différentes des bandes d'absorption; on possède donc ainsi un excellent moyen pour découvrir des isoméries si subtiles, que l'on ne peut trouver par voie purement chimique. Il en est ainsi dans le cas de la phloroglucine.

La phloroglucine a la même bande d'absorption que son éther triméthylique, dont on peut l'obtenir à nouveau par l'action de l'acide chlorhydrique à chaud. Dans l'éther triméthylique, le groupe méthyle doit donc être fixé à l'oxygène. La bande d'absorption aussi est presque à la même place que celle du pyrogallol, pour lequel il n'existe pas de tautomérie. D'autre part, on peut s'attendre à ce que la cyclohexanetrione (forme tautomère de la phloroglucine), par analogie avec la cyclohexanedione, ne possède pas de bande d'absorption. On peut en conclure que la phloroglucine libre possède la forme énolique, c'est-à-dire qu'elle est un véritable dérivé benzénique.

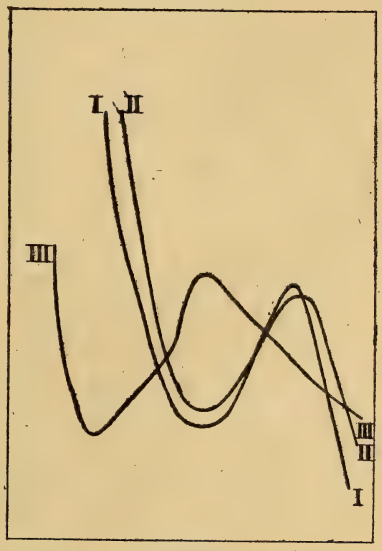
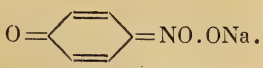


Fig. 85.

Il est très facile de démontrer par cette méthode que le nitrophénol libre, incolore, doit avoir une autre structure que ses sels possédant une coloration intense. Dans la figure 85, I est la courbe d'absorption d'une solution du p-nitrophénol libre, II celle de la solution de p-nitroanisol. III est la courbe d'absorption d'une solution de p-nitrophénolate. On admet (**361**) que cette dernière a une constitution quinonique :

nitrophénol libre.



nitrophénolate.

Parmi les *phénols polyvalents*, il faut citer avant tout l'*hexaoxybenzène* $C^6(OH)^6$ dont le dérivé potassique, $C^6(OK)^6$, est l'*oxyde de carbone-potassium*, qui se forme dans la préparation industrielle du potassium; il devient explosif lorsqu'on l'abandonne à l'air (*Chimie Inorganique*, 225). On peut l'obtenir en chauffant le potassium dans un courant d'oxyde de carbone. Nous sommes donc ici en présence d'une synthèse directe d'un dérivé benzénique. Par distillation sur la poudre de zinc, l'hexaoxybenzène est transformé en benzène. Il est blanc, cristallisé et très oxydable.

Quinones.

328. Par quinones, on entend des substances qui dérivent des composés dihydroxylés aromatiques par perte de deux atomes d'hydrogène :

$$\underset{\text{dioxybenzène}}{C^6H^6O^2} - 2H = \underset{\text{quinone}}{C^6H^4O^2}.$$

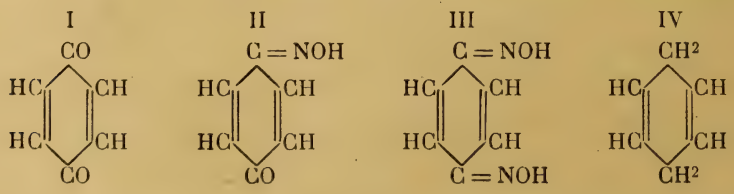
La quinone la plus simple est la *benzoquinone*, $C^6H^4O^2$, point de fusion 116°, appelée aussi *quinone* tout court. Elle prend naissance par oxydation d'un grand nombre de dérivés du benzène, par exemple du *para-amino-phénol* $C^6H^4<\begin{smallmatrix}NH^2 & 1\\ OH & 4\end{smallmatrix}$, de l'*acide sulfanilique* $C^6H^4<\begin{smallmatrix}NH^2 & 1\\ SO^3H & 4\end{smallmatrix}$, de l'acide paraphénolsulfonique $C^6H^4<\begin{smallmatrix}OH & 1\\ SO^3H & 4\end{smallmatrix}$, et aussi par oxydation de l'aniline au moyen de l'acide chromique; ce dernier mode de préparation est le plus courant. On peut l'expliquer de la façon suivante : l'aniline donne d'abord naissance à de la phénylhydroxylamine, qui se transforme en para-amino-phénol, et ce dernier est oxydé plus loin en quinone. Nous avons déjà vu qu'on l'obtenait aussi par oxydation de l'hydroquinone (**326**) qui, toutefois, s'obtient généralement elle-même par réduction de la quinone. En oxydant l'hydroquinone par le chlorure ferrique, on obtient la *quinhydrone*, combinaison d'une mol. de quinone avec une mol. d'hydroquinone, possédant une coloration extrêmement intense.

Quant aux deux autres dioxybenzènes, la pyrocatéchine (orthodioxybenzène) peut également être transformée, par oxydation au moyen de l'oxyde d'argent, en une quinone instable; quant à la résorcine, on ne lui connaît pas de quinone.

On connaît un grand nombre de para-quinones qui s'obtiennent, comme la quinone la plus simple, par oxydation des dérivés para.

Les quinones ont une coloration jaune or; elles sont douées d'une odeur particulière, piquante; elles sont entraînables dans la vapeur d'eau (avec décomposition) et possèdent des propriétés oxydantes.

La structure de la benzoquinone s'exprime le mieux par le schéma I :

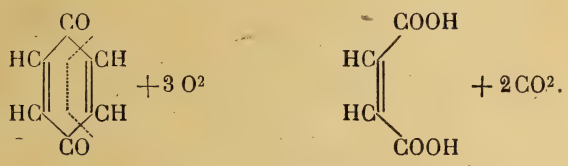


Une pareille formule suppose que la quinone possède deux fonctions

cétoniques et deux doubles liaisons. Ses propriétés concordent avec cette hypothèse. Ainsi, la fonction cétonique se manifeste dans l'action de l'hydroxylamine; il y a d'abord formation d'une *quinonemonoxime* (nitrosophénol) (II) et ensuite d'une *quinonedioxime* (III).

L'existence des doubles liaisons apparaît dans les propriétés d'addition; la quinone peut fixer quatre atomes de brome. D'après ce qui précède, la quinone n'est donc plus un dérivé benzénique proprement dit, mais la paradicétone d'un dihydrobenzène (IV).

Cette formule se trouve également confirmée par la formation d'acide maléique par oxydation de la quinone au moyen d'un persulfate alcalin, en présence de sulfate d'argent et d'acide sulfurique :



VI. Anilines substituées.

329. L'aniline est attaquée très énergiquement par le chlore et le brome. Lorsqu'on veut introduire ces halogènes directement, il faut employer de l'acétanilide et ajouter lentement l'halogène dans la solution acétique. Il se forme ainsi essentiellement le dérivé para. L'aniline ortho- et métahalogénée s'obtiennent par réduction des benzènes nitrohalogénés correspondants. Voir le mode de formation de l'aniline tribromée au § **286** Le caractère basique de l'aniline se trouve atténué par l'introduction des halogènes.

Les *nitranilines*, c.-à-d. les composés contenant simultanément le groupe nitro et le groupe amino, peuvent être préparées par réduction partielle des dérivés dinitrés, réduction pour laquelle on se sert avantageusement du sulfure d'ammonium. Une autre méthode de préparation consiste à nitrer l'aniline. Mais si l'on fait agir l'acide azotique directement sur cette base, il se produit principalement une oxydation de l'aniline. Si l'acide doit agir comme nitrant, il faut « protéger » le groupe amino de l'aniline contre cet agent. On y arrive soit en transformant d'abord l'aniline en acétanilide et en nitrant cette dernière, soit en faisant agir l'acide azotique en présence d'une grande quantité d'acide sulfurique. En partant du dérivé acétylé, on obtient surtout de la p-nitraniline, en employant l'acide sulfurique on obtient la m- et p-nitraniline en quantités à peu près égales, à

côté de traces d'o-nitraniline. Voyez leur formation à partir du nitrobenzène bromé et chloré au § **320**.

Dans l'ortho- et la paranitraniline, mais non pas dans le dérivé méta, le groupe amino est remplaçable contre de l'hydroxyle, quand on chauffe ces substances en présence de lessive de potasse; dans ces conditions, il se forme les sels de potassium des nitrophénols correspondants. Surtout dans la picramide $C^6H^2NH^2(NO^2)^3 = 1, 2, 4, 6$ le groupe amino est très mobile. Dans les nitranilines, le caractère basique est atténué : plus dans le dérivé ortho, moins dans le dérivé méta.

Si l'on dissout l'o-nitraniline dans l'acide sulfurique concentré et si l'on verse la solution dans une grande quantité d'eau, il se forme un précipité de nitraniline, le sel étant presque complètement hydrolysé. Dans le cas de la p-nitraniline, la solution se colore en jaune, mais il n'y a pas de précipitation; l'hydrolyse est donc plus faible dans ce cas. La m-nitraniline, enfin, traitée de la même façon donne une solution incolore; le sulfate n'est pas hydrolysé.

L'ortho-, la méta- et la paranitraniline, $C^6H^4 < {NO^2 \atop NH^2}$, sont des corps cristallisés, jaunes, difficilement solubles dans l'eau, facilement dans l'alcool. Point de fusion : 71°, 114° et 147°.

L'*acide p-aminobenzènesulfonique* ou *acide sulfanilique* se prépare par l'action de la chaleur sur le sulfate acide d'aniline : $C^6H^5NH^2.H^2SO^4 = C^6H^4 < {NH^2 \atop SO^3H} + H^2O$, ou encore en chauffant l'acide p-chlorobenzènesulfonique avec de l'ammoniaque à 200° en présence de cuivre comme catalyseur; il est (comme ses isomères) difficilement soluble dans l'eau froide. Les propriétés basiques de l'aniline sont très atténuées par l'introduction du groupe sulfonique dans le noyau; car ce dérivé aminé n'est plus susceptible de donner des sels avec les acides. Le groupe sulfonique, par contre, donne des sels avec les bases. L'acide sulfanilique est probablement un sel interne :

$$C^6H^4 \left\langle {SO^3 \atop NH^3} \right\rangle.$$

La fusion alcaline ne donne pas, comme on pourrait s'y attendre, de l'aminophénol, mais de l'aniline. Par oxydation au moyen de l'acide chromique, il se forme de la quinone.

Quand on verse un mélange de solution aqueuse de sulfanilate de soude et d'azotite de sodium dans l'acide sulfurique étendu, il se dépose de l'*acide*

benzène-p-diazoniumsulfonique sous forme d'un sel interne $C^6H^4<\begin{matrix}N^2\\SO^3\end{matrix}>$, très difficilement soluble dans l'eau.

Ce composé a une grande importance dans la préparation des matières colorantes azoïques; voir hélianthine (**331**).

Les *aminophénols* prennent naissance par réduction des nitrophénols. Leur caractère acide est très atténué : ils ne donnent plus de combinaisons avec les bases; par contre, ils se combinent avec les acides. Les aminophénols forment des paillettes incolores; ils sont déjà oxydés par l'oxygène de l'air en donnant une matière résineuse; leurs chlorhydrates sont plus stables.

Le para-aminophénol se prépare avantageusement par électroréduction du nitrobenzène en solution sulfurique (**293**).

La solution alcaline du p-aminophénol prend rapidement une coloration foncée; toutefois, en présence de sulfite de sodium, elle est stable. Cette solution est employée en photographie, sous le nom de *rodinal;* c'est un bon révélateur.

Lumière a indiqué quelques règles générales, auxquelles doivent obéir les composés aromatiques pour pouvoir servir de révélateurs en photographie. Ainsi, il a démontré que ces composés devaient contenir soit plusieurs groupes hydroxyles, soit plusieurs groupes amino ou tout au moins un groupe de chaque; de plus, que des substitutions, tant dans le groupe amino que dans le groupe hydroxyle, détruisaient le pouvoir développateur, lorsqu'il ne reste pas au moins encore deux de ces groupes intacts dans la molécule.

Un dérivé du p aminophénol, qui a également son application, est l'*acétyl-p-phénétidine*, $C^6H^4<\begin{matrix}OC^2H^5\\NH.C^2H^3O\end{matrix}$ (le dérivé acétaminé du phénétol, $C^6H^5.OC^2H^5$). On l'emploie comme médicament sous le nom de *phénacétine*. Sous la désignation d'*amidol*, on trouve dans le commerce des solutions salines du diaminophénol 1, 2, 4, employées comme révélateurs photographiques.

Lorsqu'on chauffe l'arséniate d'aniline, $C^6H^5.NH^2.H^3AsO^4$, il y a élimination d'une molécule d'eau et formation d'un composé $C^6H^8O^3NAs$, auquel il faut assigner la structure :

$$NH^2.C^6H^4.AsO(OH)^2$$

vu qu'il est diazotable, c'est-à-dire qu'il contient un groupe NH^2 de libre, et qu'avec l'iode il donne de la para-iodaniline, par perte du radical arsénique. La formation de ce composé est absolument analogue à celle de l'acide sulfanilique, qui consiste à chauffer le sulfate d'aniline :

$$\underset{\text{sulfate d'aniline}}{C^6H^5NH^2.H^2SO^4} - H^2O = \underset{\text{acide sulfanilique}}{HO^3S.C^6H^4.NH^2}.$$

Le sel de sodium de cet acide aminophénylarsinique, connu sous le nom d'*atoxyle*, et plus encore le sel de sodium de son dérivé acétylé $CH^3.CO.NH.$

$C^6H^4.AsO<^{OH}_{ONa}$, l'*arsacétine*, ont acquis une grande importance comme remèdes efficaces contre la maladie du sommeil.

Le phénol aussi, chauffé en présence d'acide arsénique, donne le composé analogue $HO.C^6H^4.AsO(OH)^2$ qui, par nitration prudente, fournit le dérivé nitré $HO\langle\underset{NO^2}{\bigcirc}\rangle AsO(OH)^2$. Par réduction, celui-ci se transforme en *diaminodioxyarsénobenzène :*

$$HO\langle\underset{NH^2}{\bigcirc}\rangle As = As\langle\underset{NH^2}{\bigcirc}\rangle OH,$$

dont le chlorhydrate (avec 2 HCl) constitue le corps connu sous le nom de *salvarsane*, remède employé avec succès contre la syphilis. C'est une poudre cristalline, qui se dissout facilement dans l'eau chaude, mais dont la décomposition est rapide.

Les *composés aminés polyvalents* se préparent par réduction des dérivés polynitrés; parmi les composés dérivant directement du benzène, c'est donc la *métaphénylènediamine*, $C^6H^4<^{NH^2\ 1}_{NH^2\ 3}$, qui se prépare le plus facilement.

Le dérivé para s'obtient aisément par réduction de l'aminoazobenzène (**331**) au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique :

$$\begin{array}{r|l} C^6H^5N = & \overset{1}{N}.C^6H^{\overset{4}{}}NH^2; \\ + H^2 & H^2 \end{array}$$

on obtient ainsi de l'aniline et de la *p-phénylènediamine.*

De la même façon on peut préparer les triaminobenzènes, voir § **331**.

En chauffant les benzènes dichlorés ainsi que les chloranilines avec de l'ammoniaque aqueuse à 180-200°, en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur, on obtient les diamines.

Les aminobenzènes polyvalents sont, en général, solides et cristallisés; ils distillent sans se décomposer. Dans l'eau chaude ils sont facilement solubles.

Les trois diaminobenzènes se distinguent par les réactions suivantes :

Les orthodiamines réagissent facilement sur les dicétones — 1.2 avec formation de *quinoxalines :*

$$\langle\bigcirc\rangle\begin{array}{l} N\ \boxed{H^2\quad O}\ CR \\ N\ \boxed{H^2\quad O}\ CR \end{array} \longrightarrow \langle\bigcirc\rangle\begin{array}{l} N = CR \\ \quad\ \ | \\ N = CR' \end{array}$$

quinoxaline

La m-phénylènediamine en solution aqueuse donne avec l'acide azoteux, même fortement dilué, une coloration brune intense (voir § **331**).

Par oxydation de la p-phénylènediamine, on obtient de la quinone.

Tout comme les phénols polyvalents, les composés aminés polyvalents sont facilement oxydables. Beaucoup d'entre eux se colorent à l'air par oxydation.

La p-phénylènediamine donne un dérivé $HN : C^6H^4 : NH$, la *quinonediimine* qui, vis-à-vis de la diamine en question, est dans le même rapport que la quinone vis-à-vis de l'hydroquinone. Un dérivé complexe est le *noir d'aniline*, qui prend naissance par oxydation de l'aniline. C'est un produit de condensation de 8 molécules d'aniline auquel on attribue la structure suivante :

$$C^6H^5N : C^6H^4 : NC^6H^4NHC^6H^4NHC^6H^4N : C^6H^4 : NC^6H^4N : C^6H^4 : NH ;$$

elle indique que tous les 8 restes d'aniline sont soudés par de l'azote et non par du carbone. Entre autres, cette formule se déduit du fait que par oxydation prolongée, le noir d'aniline se transforme pour ainsi dire quantitativement en quinone. Il résulte aussi de cette dernière réaction que tous les 8 restes d'aniline sont fixés en position para.

Colorants azoïques.

330. Les dérivés des composés aminés polyvalents, appelés colorants azoïques, sont utilisés dans la teinture des tissus. Ce sont des azobenzènes, dans lesquels des atomes d'hydrogène sont substitués par des groupes amino. Parmi ces composés, on compte aussi les dérivés de l'azobenzène dans lesquels l'hydrogène est remplacé par des groupes hydroxyles ou sulfoniques. Il en sera également question par la suite.

Tous les composés colorés ne sont pas des matières colorantes qui teignent les tissus en se fixant sur la fibre de l'objet de telle façon qu'il n'est plus possible de faire disparaître la couleur, soit en frottant, soit en lavant (à l'eau ou au savon), c'est-à-dire que la couleur est lavable. Seuls les composés qui possèdent cette propriété sont des matières colorantes. Il faut donc bien distinguer entre un composé coloré et une matière colorante. Ainsi, l'azobenzène possède bien une coloration orange intense, mais il n'est pas une matière colorante. Or, si l'on y introduit un groupe atomique qui communique au composé un caractère acide ou basique, on obtient une matière colorante, par exemple l'aminoazobenzène. Witt a émis l'opinion que la propriété de colorer dépendait, en général, de deux facteurs; d'abord de la présence d'un groupe atomique déterminé, auquel il a donné le nom de *chromophore*. Ce sont les groupes azoïques $N = N$,

les groupes nitro, nitroso et d'autres encore; aussi la double liaison de carbone —C=C— et surtout le groupe « quinonique » , c'est-à-dire le squelette de carbone qui se trouve dans la quinone. Lorsque ces substances contenant un groupe chromophore — et ceci est le second facteur — renferment encore un groupe NH^2, SO^3H, CO^2H ou OH, c'est-à-dire un groupe *auxochrome*, c'est qu'on a affaire à une matière colorante. L'aminoazobenzène en est un exemple. Le nitrobenzène contient bien le groupe nitro chromophore, mais il n'est lui-même que faiblement coloré en jaune et n'est pas un colorant à proprement parler; les nitranilines, par contre, sont des matières colorantes.

Beaucoup de composés, surtout lorsqu'ils renferment des doubles liaisons, sont incolores, mais présentent des bandes d'absorption dans le spectre ultraviolet, ainsi que cela a été démontré par Baly. Par l'introduction des groupes auxochromes, ces bandes se trouvent déplacées vers la partie visible du spectre; autrement dit, le composé apparaît alors comme matière colorante.

Dans un grand nombre de cas, il suffit de tremper la soie, la laine ou le coton que l'on veut teindre dans une solution de la matière colorante. Le colorant qui était dissous dans l'eau ne peut plus être éliminé de la fibre par le lavage. Pour expliquer ce fait, on a émis différentes théories. Celle qui actuellement paraît la plus vraisemblable admet que le colorant forme avec la matière de la fibre une solution solide (*Chimie Inorganique*, **260**). Ainsi, la matière colorante se répartit entre l'eau et la matière de la fibre, tout comme entre deux liquides non miscibles; il s'établit un équilibre même dans le premier cas.

Dans d'autres cas, au contraire, lorsqu'on trempe la fibre dans la solution du colorant, elle ne fixe pas la matière colorante d'une façon durable. Un grand nombre de colorants que l'on peut fixer directement sur la fibre animale (soie, laine), n'adhèrent pas à la fibre végétale (coton). Si, néanmoins, l'on veut appliquer la matière colorante dans pareil cas, l'objet à colorer doit être imprégné d'une substance qui donne une combinaison insoluble aussi bien avec la matière colorante qu'avec la fibre. Ces substances qui servent à fixer le colorant s'appellent *mordants;* ce sont ordinairement des sels formés par des bases ou des acides faibles, par exemple l'acétate d'aluminium, les sels ferriques, chromiques, les composés stanniques (tels que le sel de Pink), aussi le tanin, etc. La matière fibreuse est placée dans la solution, et une fois qu'elle est entièrement imbibée, on la soumet à une température plus élevée (on la vaporise). Les sels en question subissent ainsi une scission hydrolytique; l'oxyde métallique (par exemple $Al(OH)^3$ ou l'acide stannique) est fixé à l'état finement divisé à l'extérieur et à l'intérieur de la fibre et le colorant se combine avec lui en donnant une combinaison insoluble, une laque. Les colorants qui colorent la fibre directement sans mordant portent le nom de couleurs *substantives*.

331. Les colorants azoïques se préparent par l'action d'un sel de diazonium sur une amine aromatique ou sur un phénol :

$$C^6H^5.N^2\boxed{Cl+H}\bigcirc N(CH^3)^2 = C^6H^5-N=N-C^6H^4.N(CH^3)^2 + HCl$$

chlorure de diazonium. diméthylaniline. diméthylaminoazobenzène.

$$C^6H^5N^2\boxed{Cl+H}\bigcirc OH = C^6H^5.N=N.C^6H^4.OH + HCl.$$

oxyazobenzène.

Dans le premier cas, on obtient des colorants basiques; dans le second, des colorants acides. Nous avons vu (**299**) que lorsqu'un sel de diazonium se combinait avec une amine aromatique, il se formait d'abord le composé diazoaminé qui, chauffé avec le chlorhydrate de l'amine, se transforme en composé aminoazoïque. Dans cette formation des composés aminés et oxyazoïques c'est toujours l'atome d'hydrogène para de l'amine ou du phénol qui entre en réaction avec le chlorure de diazonium; lorsque cet atome se trouve substitué, il n'y a pas formation de colorant ou formation très incomplète.

On obtient les colorants oxyazoïques en versant lentement la solution du chlorure de diazonium, refroidie par de la glace, dans la solution alcaline du phénol ou d'un acide phénolsulfonique, en ayant soin que cette solution reste toujours faiblement alcaline; car l'acide chlorhydrique mis en liberté empêcherait la formation de la matière colorante. Au bout d'un certain temps, on sale le colorant avec du sel marin; il se dépose ainsi en flocons, qui sont séparés de l'eau au moyen de filtres-presses et séchés; ils arrivent aussi dans le commerce à l'état de pâte.

Les composés aminoazoïques se préparent en mélangeant la solution aqueuse du chlorure de diazonium avec celle du sel d'aniline et en précipitant la matière colorante par le sel marin; toutefois, dans certain cas, la solution ne se produit qu'en milieu alcoolique.

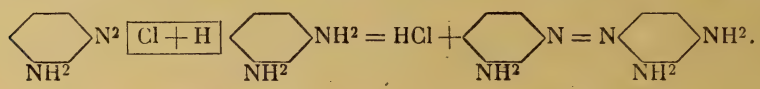
Les colorants azoïques les plus simples sont jaunes, cristallisés, généralement insolubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Il y a des fois avantage à préparer, au lieu des colorants azoïques eux-mêmes, leurs acides sulfoniques; on les obtient par la méthode habituelle (par l'action de l'acide sulfurique concentré).

Lorsqu'on introduit des groupes alcoyles ou phényles, en général lorsque le poids moléculaire augmente, la coloration passe par l'orange et le rouge au violet et au bleu.

Nous allons décrire brièvement quelques matières colorantes azoïques.

Le *jaune d'aniline* est le chlorhydrate de l'aminoazobenzène; on ne l'emploie plus que rarement, il est remplacé par d'autres matières colorantes jaunes. La *chrysoïdine* ou diaminoazobenzène, $C^6H^5.N=$

$N.C^6H^3<^{NH^2}_{NH^2}$, s'obtient au moyen du chlorure de benzènediazonium et de la m-phénylènediamine. Son chlorhydrate cristallise en aiguilles rougeâtres, il est assez soluble dans l'eau et colore la soie et la laine directement, le coton, par contre, seulement en présence de mordants. Le *brun Bismarck* (vésuvine) s'obtient en ajoutant de l'acide azoteux en solution aqueuse à la m-phénylènediamine. C'est un mélange de plusieurs colorants; il est constitué en partie par du triaminoazobenzène, qui prend naissance par diazotation d'un groupe NH^2 de la m-phénylènediamine et par l'action du composé de diazonium formé sur une seconde molécule de cette base :



Mais en grande partie il est formé de composés plus complexes, les deux groupes NH^2 de la m-phénylènediamine étant diazotés et se combinant ensuite avec deux molécules de ce composé.

Même une solution très étendue d'acide azoteux donne avec la m-phénylènediamine une coloration brune, due à la formation du brun Bismarck. Cette réaction est très sensible et peut servir à déceler des traces d'acide azoteux (par exemple dans l'eau potable).

L'*hélianthine* ou benzènesulfonate d'azodiméthylaniline s'obtient en mélangeant une solution aqueuse d'acide benzènediazoniumsulfonique avec le chlorhydrate de la diméthylaniline :

$$HO^3S.C^6H^4.N^2\boxed{OH+H}C^6H^4N(CH^3)^2 = H^2O + \underset{\text{hélianthine.}}{HO^3S.C^6H^4.N=N.C^6H^4N(CH^3)^2}.$$

Elle est peu employée comme colorant; par contre, son sel de sodium sert d'indicateur pour les titrages; la couleur de la solution de ce sel est jaune et vire au rouge lorsqu'on l'acidifie; il porte le nom de *méthylorange*.

Le *jaune de résorcine* est de l'acide dioxyazobenzènesulfonique

$$HO^3S.C^6H^4-N=N-C^6H^3<^{OH}_{OH};$$

il se prépare au moyen de la résorcine et de l'acide benzènediazoniumsulfonique.

Les matières colorantes formées à partir des phénols et des dérivés diazoïques portent le nom de *tropéolines*.

Les colorants azoïques sont scindés en composés aminés par réduction

énergique au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique. L'aminoazobenzène ainsi réduit donne de l'aniline et de la p-phénylènediamine :

$$C^6H^5 - N = N - C^6H^4.NH^2 \longrightarrow C^6H^5NH^2 + C^6H^4\begin{cases} NH^2\ 1 \\ NH^2\ 4 \end{cases}.$$

On possède dans cette réaction un moyen pour déterminer la constitution d'un colorant azoïque et, en même temps, pour connaître son mode de préparation.

Ainsi, si un colorant fournit, par réduction au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, un mélange à nombre égal de molécules de di- et triaminobenzène, il en résulte d'abord la formule de constitution suivante :

$$H^2N.C^6H^4 - N = N - C^6H^3\begin{cases} NH^2 \\ NH^2 \end{cases},$$

la scission de la molécule ayant lieu à l'endroit de la double liaison du groupe azo.

De plus, on peut en conclure que le colorant prend naissance par diazotation d'un groupe amino de la molécule de diaminobenzène et par l'action du composé de diazonium formé sur une seconde molécule de diaminobenzène, ainsi que l'indique la réaction donnée plus haut.

VII. Acides benzoïques substitués. Acides phtaliques.

332. Par chloruration directe de l'acide benzoïque en présence de $FeCl^3$ comme catalyseur, on obtient un mélange complexe d'acides parmi lesquels l'*acide m-chlorobenzoïque* est le seul produit monochloré ; il contient également des acides chlorés supérieurs, qui sont difficilement séparables les uns des autres. L'acide m-chlorobenzoïque peut s'obtenir aussi par diazotation du dérivé aminé correspondant, méthode très recommandable pour la préparation des acides benzoïques halogénés. L'action de PCl^5 sur les acides oxybenzoïques n'est pas très complète. Les acides parachloro- et -bromobenzoïques se préparent généralement par oxydation du toluène halogéné correspondant.

Comme il fallait s'y attendre, les propriétés acides de l'acide benzoïque sont augmentées par l'introduction de l'halogène, ainsi que l'indique l'élévation de la constante de dissociation C. Dans le cas de l'acide benzoïque, $C = 0.006$, dans celui de l'acide o-chlorobenzoïque 0.132, pour l'acide m-chlorobenzoïque 0.0155, pour l'acide p-chlorobenzoïque 0.0093. Il en

résulte que l'atome de chlore en position ortho a le plus d'influence, celui en position para le moins, alors que la valeur de C de l'acide méta se trouve entre les deux autres.

Quand on *nitre* l'*acide benzoïque*, il se forme essentiellement du dérivé méta, à côté d'environ 20 0/0 d'acide ortho et d'une très faible quantité d'acide para. Les dérivés ortho et para s'obtiennent le mieux par oxydation de l'o- ou du p-nitrotoluène; l'acide ortho est caractérisé par sa saveur douce très prononcée.

Par suite de l'introduction du groupe nitro, la valeur de la constante de dissociation C, s'est élevée par rapport à l'acide benzoïque. Pour cette dernière C est $= 0.006$, pour l'acide o-nitrobenzoïque 0.616 ; pour l'acide méta 0:0345 et pour l'acide para 0.0396. Points de fusion : 148°, 141° et 241°.

333. L'imide de l'*acide orthosulfobenzoïque*, $C^6H^4<\begin{matrix}SO^2\\CO\end{matrix}>NH$, connu sous le nom de *saccharine*, est caractérisé par sa saveur extraordinairement sucrée et employé comme succédané du sucre, même pour les diabétiques. Il n'a aucune valeur nutritive, vu qu'il est éliminé de l'organisme sans avoir subi d'altération ; mais son pouvoir sucrant est 300 fois supérieur à celui du sucre de canne. Etant donné que par sulfonation directe de l'acide benzoïque on obtient présque exclusivement de l'acide métasulfobenzoïque, cette méthode ne se prête pas à la préparation de la saccharine. Aussi part-on du toluène, qui, traité par l'acide chlorosulfonique SO^3HCl, fournit un mélange de sulfochlorure de paratoluène (essentiellement) et d'orthotoluène. Au moyen de ce sulfochlorure ortho on prépare la sulfamide, puis on oxyde le groupe méthyle en carboxyle au moyen du permanganate de potassium. Lorsqu'on chauffe ce produit d'oxydation, il perd très facilement 1 mol. H^2O et se transforme en saccharine :

$$C^6H^5.CH^3 \rightarrow C^6H^4\begin{cases}SO^2Cl\ 1\\CH^3\ \ 2\end{cases} \rightarrow C^6H^4\begin{cases}SO^2NH^2\\CH^8\end{cases} \rightarrow$$

toluène — sulfochlorure d'o-toluène — sulfamide

$$\rightarrow C^6H^4\begin{cases}SO^2NH^2\\COOH\end{cases} \rightarrow C^6H^4\begin{cases}SO^2\\CO\end{cases}NH.$$

o-sulfamide de l'acide benzoïque — saccharine

La saccharine est une poudre cristalline blanche, qui se dissout difficilement dans l'eau froide, facilement dans l'alcool et l'éther. Par fixation d'une molécule d'eau, elle se retransforme en o-sulfamide de l'acide benzoïque a saveur non sucrée.

334. L'*oxyacide* aromatique le plus important est l'acide orthooxybenzoïque, $C^6H^4<^{OH\ 1}_{CO^2H\ 2}$, connu sous le nom d'*acide salicylique*. Il doit son nom à sa présence dans la *salicine*, un glucoside qui se trouve dans l'écorce et les feuilles du saule. Par hydrolyse elle se scinde en *saligénine* et glucose :

$$\underset{\text{salicine}}{C^{13}H^{18}O^7} + H^2O + \underset{\text{saligénine}}{C^7H^8O^2} + \underset{\text{glucose}}{C^6H^{12}O^6}.$$

La saligénine est l'alcool correspondant à l'acide salicylique ; par oxydation on peut la transformer en ce dernier :

$$\underset{\text{saligénine}}{C^6H^4<^{OH}_{CH^2OH}} \longrightarrow \underset{\text{acide salicylique}}{C^6H^4<^{OH}_{COOH}}.$$

L'acide salicylique existe à l'état d'éther méthylique dans l'essence éthérée de *Gaultheria procumbens* (essence de Wintergreen), dont on extrait, aujourd'hui encore, l'acide pour les usages thérapeutiques. On en obtient aussi un bon rendement en fondant l'o-crésol avec de la potasse caustique et du peroxyde de plomb comme oxydant :

$$C^6H^4<^{CH^3}_{OH} \longrightarrow C^6H^4<^{COOH}_{OH}.$$

Industriellement, on le prépare en chauffant du phénolate de sodium avec l'anhydride carbonique en vase clos, à 130°.

Quand on met du phénolate de sodium au contact de l'anhydride carbonique à température ordinaire, sous un excès de pression d'environ 1/3 d'atmosphère, il se forme du phénylcarbonate de sodium :

$$C^6H^5ONa + CO^2 + C^6H^5O.COONa\ ;$$

car sous l'action des acides étendus, le produit de réaction se décompose en redonnant du phénol et de l'acide carbonique. Aussi peut-on considérer ce composé comme produit intermédiaire dans la synthèse de l'acide salicylique ; il se transforme en cet acide de la façon suivante :

$$C^6H^4<^{OCO^2Na}_{H} \longrightarrow C^6H^4<^{OH}_{CO^2Na}.$$

L'acide salicylique se présente sous forme de poudre cristalline, difficilement soluble dans l'eau froide ; il fond à 159°. Chauffé avec précaution, il se sublime ; mais quand on le chauffe rapidement, il se scinde en phénol et anhydride carbonique.

L'eau de brome produit un précipité de constitution $C^6H^2Br^3.OBr$. Le chlorure ferrique donne une coloration violette même en solution *alcoolique* (différence du phénol dont la solution alcoolique n'est pas colorée en violet par le chlorure ferrique). Lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide salicylique avec de l'eau de chaux, il se précipite le sel basique de chaux $C^6H^4<\begin{matrix}COO\\O\text{—}\end{matrix}>Ca$; comme les acides oxybenzoïques isomères ne donnent aucune précipitation, on possède ainsi un moyen pour les séparer de l'acide salicylique.

L'acide salicylique empêche la fermentation et la putréfaction et s'emploie pour la conservation des aliments, des boissons (bière), etc. Toutefois, il ne paraît pas être absolument inoffensif. Son sel de sodium, ainsi que son dérivé acétylé, $C^6H^4<\begin{matrix}OC^2H^3O\\CO^2H\end{matrix}$ (connu sous le nom d'*aspirine*), s'emploient comme médicaments internes.

Chauffé à 220°, il perd de l'acide carbonique et de l'eau et se transforme en *éther phénylsalicylique* :

$$C^6H^4<\begin{matrix}OH\\COO\boxed{H}\end{matrix} + C^6H^4<\begin{matrix}\boxed{HO}\\\boxed{CO^2}H\end{matrix} = CO^2 + H^2O + C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CO.OC^6H^5\end{matrix}.$$

Celui-ci s'emploie en thérapeutique, sous le nom de *salol*, contre les rhumatismes articulaires, névralgies, etc.

L'*acide protocatéchique*, $C^6H^3<\begin{matrix}CO^2H & 1\\OH & 3\\OH & 4\end{matrix}$, s'extrait d'un grand nombre de résines par fusion alcaline. Synthétiquement, on l'obtient en chauffant la pyrocatéchine avec du carbonate d'ammoniaque. C'est un exemple très remarquable de la facilité avec laquelle le carboxyle est introduit dans le noyau. Cet acide se dissout facilement dans l'eau ; il réduit une solution ammoniacale d'argent, mais non pas une solution alcaline de cuivre. L'acide protocatéchique donne une réaction très caractéristique avec le chlorure ferrique, à savoir une coloration verte qui vire au bleu lorsqu'on ajoute une solution très étendue de soude et passe finalement au rouge.

335. Le trioxyacide le plus connu est l'*acide gallique*, $C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH & 5\\OH & 4\\OH & 3\\CO^2H & 1\end{matrix}\right.$ que l'on rencontre à l'état libre dans le thé de Chine, le dividi, le sumac, etc. Ordinairement, on le prépare en faisant bouillir le tanin avec des acides étendus. Il cristallise en fines aiguilles, qui sont facilement solubles dans l'eau bouillante. Chauffé, l'acide gallique passe à l'état de pyrogallol (**327**) avec dégagement de CO^2 ; il réduit les sels d'or et d'argent avec précipitation

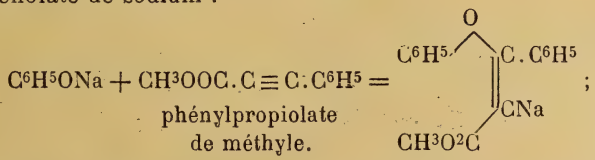
du métal et donne avec le chlorure ferrique un précipité bleu-noir. Comme le pyrogallol, il brunit à l'air par oxydation.

L'acide gallique sert à la préparation de l'encre noire. Dissous dans l'eau, il est additionné d'une solution de sulfate ferreux contenant une trace d'acide sulfurique libre. Sans la présence d'acide sulfurique, le sel ferreux s'oxyderait assez rapidement à l'air et donnerait avec l'acide gallique un précipité noir, épais; mais en présence d'un peu d'acide sulfurique, cette oxydation ne s'effectue qu'extrêmement lentement. Lorsqu'on met cette solution sur du papier, l'acide libre est neutralisé par les matières basiques (alumine, etc.) contenues dans le papier : l'oxydation ne se trouve plus entravée. Or, le mélange des solutions de sesquioxyde de fer et d'acide gallique n'est que faiblement coloré en brun, de sorte que l'écriture serait presque invisible. Pour y remédier, on ajoute un peu de solution d'indigo, ce qui fait que l'encre sort bleue de la plume, mais devient, en séchant, d'un noir intense par suite de l'oxydation.

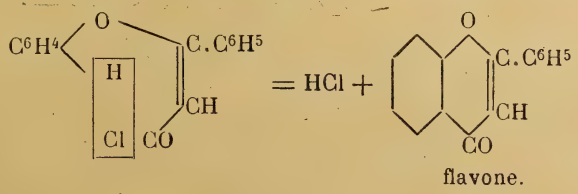
Il existe quelques produits naturels très importants qui sont parents aux acides oxybenzoïques, à savoir certains *colorants végétaux* et les *tanins*. Un nombre relativement grand des premiers se rapprochent de l'acide salicylique ; ils sont généralement jaunes.

On les classe en deux groupes, appelés *xanthones* et *flavones*. Ils ont été étudiés principalement par *Kostanecki*. Lorsqu'on distille l'acide salicylique en présence d'anhydride acétique, il se forme d'abord de l'acide phénylsalicylique $C^6H^4<^{OC^6H^5}_{CO^2H}$, qui se transforme par perte d'eau en xanthone, $C^6H^4<^{O}_{CO}>C^6H^4$. L'*euxanthone* ou jaune indien est un dioxydérivé de la xanthone qui, dans chaque noyau benzénique, contient un groupe OH.

La flavone peut s'obtenir par condensation de l'éther phénylpropiolique avec du phénolate de sodium :

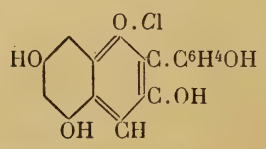


par saponification et substitution de Na par H, on obtient l'acide correspondant. Son chlorure se condense sous l'action de $AlCl^3$ quantitativement en flavone :



Au groupe de la flavone appartiennent la *chrysine* (dioxyflavone), la matière colorante jaune du bourgeon de peuplier la *lutéoline* (tétraoxyflavone), la matière colorante de la gaude (Reseda luteola), le *morin*, la matière colorante du bois jaune du Brésil (Morus tinctaria), etc.

Grâce aux célèbres recherches de *Willstaetter* concernant les matières colorantes des fleurs et des fruits, on sait maintenant qu'il rentre dans leur composition de l'acide p-oxybenzoïque, de l'acide protocatéchique ou de l'acide gallique. Ces colorants, appelés *anthocyanes*, sont des glucosides. Avec les acides minéraux et organiques ils donnent des sels bien cristallisés qui permettent de les extraire des fleurs et des fruits. Comme ils sont exempts d'azote, il considère ces sels comme des sels d'oxonium (**236**). En chauffant les anthocyanes en présence d'acide chlorhydrique, ils se scindent en hydrates de carbone et les éléments colorants à proprement parler, les *anthocyanidines*. L'examen de ces anthocyanidines provenant de fleurs et fruits diversement colorés a donné le résultat surprenant qu'elles sont toutes formées d'un même groupement atomique combiné avec les acides mentionnés ci-dessus. Leurs chlorhydrates d'oxonium ont la structure suivante :



dans laquelle le radical $\dot{C}.C^6H^4OH$ de l'acide p-oxybenzoïque peut être substitué par $C.C^6H^3(OH)^2$ (acide protocatéchique) ou par $C.C^6H^2(OH)^3$ (acide gallique). Or, la coloration éclatante des fleurs se produit grâce au fait que ces composés peuvent se combiner, d'une part, avec des acides pour donner des sels d'oxonium, d'autre part, avec des bases pour donner des phénolates, qui tous possèdent une coloration différente. Ainsi, la couleur bleue du bleuet est produite par le sel alcalin du même anthocyane qui à l'état de sel d'oxonium rouge donne la couleur de la rose et du géranium.

Dans les lichens on rencontre également des matières colorantes caractéristiques dont quelques-unes sont préparées synthétiquement en partant des oxyacides aromatiques. Il s'est trouvé qu'elles étaient constituées par deux (ou plusieurs) molécules de ces acides dans lesquels le groupe carboxyle des uns est éthérifié par le groupe hydroxyle des autres. *E. Fischer* a préparé toute une série de ces composés auxquels il a donné la désignation générale de *depsides*, le chiffre grec indiquant le nombre de molécules d'acide qui se sont combinées ; on a ainsi les di-, tri-, tétra-depsides, etc.

Un exemple de ce genre de synthèses est fourni par le didepside de l'acide p-oxybenzoïque. Dans ce cas, on commence par mettre cet acide en contact avec de l'éther chlorocarbonique, ce qui donne lieu à la réaction suivante :

$$CH^3O.OCCl + NaO.C^6H^4.CO^2Na = NaCl + CH^3O.OC.OC^6H^4.CO^2Na.$$

éther chlorocarbonique.

La réaction de la solution doit être alcaline.

Une fois que le groupe hydroxyle de l'acide p-oxybenzoïque a été rendu inactif de cette façon, l'acide peut sous l'action de PCl^5 être transformé en son chlorure; puis on fait entrer ce chlorure (de nouveau en solution alcaline) en réaction avec une molécule d'acide :

$$CH^3OOC.OC^6H^4.COCl + NaO.C^6H^4.CO^2Na =$$
$$= NaCl + CH^3OOC.OC^6H^4.CO.OC^6H^4.CO^2Na.$$

Par saponification, le groupe carbométhoxy CH^3OOC— peut finalement être substitué facilement par de l'hydrogène ; ainsi a été obtenu le didepside :

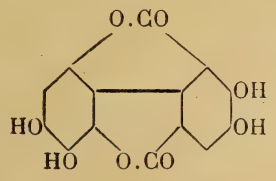
$$HO.C^6H^4.CO.OC^6H^4.CO^2H.$$

336. Les *tanins* ou *acides tanniques* sont très répandus dans le règne végétal. D'une façon générale, on entend par tanins des composés qui sont facilement solubles dans l'eau, possèdent une saveur astringente, donnent avec les sels d'oxyde de fer une coloration noire ou verte, transforment la peau animale en cuir et précipitent les matières albuminoïdes.

On les divise en trois groupes. La majeure partie des tanins se rapproche du tanin de l'écorce de chêne. Ils sont voisins de la catéchine, substance blanche, cristallisée qui constitue la partie essentielle du *gambier*, matière tannante provenant de Sumatra et dont la structure est connue.

Au contact des acides, ces tanins se colorent en rouge.

Le second groupe donne, lorsqu'on chauffe en présence des acides dilués, l'acide ellagique qui constitue un didepside :



La structure des tanins appartenant à ces deux groupes n'est pas encore complètement connue; mais au troisième groupe qui ne comprend qu'une petite partie des tanins, appartient un composé important, le tanin de la noix de galle, dont la structure a été presque entièrement établie par décomposition aussi bien que par synthèse. En le chauffant en présence d'acide

sulfurique étendu, il se scinde en acide gallique et glucose. En partant de ces deux substances, *Fischer* est arrivé à reconstituer de nouveau un composé, le pentadigalloylglucose

$$C^6H^7O^6[C^6H^2(OH)^3.CO.O.C^6H^2(OH)^2.CO]^5 = C^{76}H^{52}O^{46},$$

qui présente une très grande analogie avec le tanin. A cet effet il prépara d'abord le didepside de l'acide gallique, l'acide galloylgallique

$$(HO)^3.C^6H^2.CO.OC^6H^2 \begin{cases} (OH)^2 \\ CO^2H \end{cases};$$

en faisant réagir le chlorure de ce dernier sur le glucose, il obtint le composé ci-dessus.

C'est au tanin qu'est dû le goût particulier amer d'un grand nombre de boissons, par exemple du thé lorsqu'il a infusé trop longtemps. Par addition de lait, le goût amer disparaît, le tanin donnant avec les matières albuminoïdes contenues dans le lait une combinaison insoluble (**241**).

Le tanin est une poudre amorphe blanche (des fois jaunâtre), qui se dissout bien dans l'eau, peu dans l'alcool et pas du tout dans l'éther. Il donne avec deux équivalents de métal des sels et précipite un grand nombre d'alcaloïdes de leurs solutions aqueuses.

L'acide tannique est officinal sous la désignation *d'acidum tannicum*. Dans la tannerie, on se sert des tanins pour transformer la peau animale en cuir.

Le *tannage* se fait en imprégnant la peau animale de tanins. Ainsi traitée, elle devient souple et flexible et, à l'humidité, résiste à la putréfaction, tandis que la peau brute devient, en séchant, dure et cornée et se putréfie rapidement à l'humidité.

La peau animale consiste en trois couches : l'épiderme, le derme et les organes glandulaires ; seul le derme sert à la fabrication du cuir, les deux autres couches doivent être écartées. A cet effet, on trempe les peaux dans l'eau courante ; dans ces conditions, l'épiderme et les organes glandulaires se putréfient et peuvent ensuite être enlevés au moyen d'un couteau arrondi. Les peaux ainsi préparées sont étalées horizontalement dans de grandes auges (cuves) ; on sème à chaque fois, entre deux peaux, de l'écorce de chêne ou une autre matière contenant du tanin. Puis, on remplit les cuves avec de l'eau. Après six à huit semaines, on sort les peaux et on les place dans une seconde cuve avec des écorces fraîches. On continue ainsi avec un tanin de plus en plus concentré jusqu'à ce que les peaux soient tannées, procédé qui peut durer de deux à trois ans. On reconnaît à la section et au traitement par l'acide acétique étendu qu'une peau est bien tannée ; si elle se gonfle encore à l'intérieur, c'est que la transformation en cuir n'est pas encore complète. D'après des recherches récentes, le tannage consiste essentiellement en une précipitation mutuelle de colloïdes. La peau contient des matières albuminoïdes sous la forme de sels (*Chimie Inorganique*, **194**) Le

tannin se dissout également sous forme colloïdale dans l'eau ; en effet, cette solution ne présente pas d'abaissement du point de congélation. Au commencement, le tanin est simplement absorbé par la peau, parce qu'on peut l'extraire avec de l'eau. Au fur et à mesure que le procédé de tannage s'accomplit, la quantité que l'on peut extraire diminue.

Parmi les *acides aminobenzoïques*, c'est le dérivé ortho, l'*acide anthranilique*, qui est le plus important ; on l'a obtenu d'abord par oxydation de l'indigo. Il possède tout à fait le caractère d'un acide aminé et donne des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases. L'acide anthranilique possède une saveur sucrée et présente des propriétés faiblement antiseptiques. On peut le préparer en traitant le phtalimide par le brome, en présence d'un alcali ; il se forme d'abord le phtalaminate qui, d'après la réaction indiquée au § **253**, se transforme en acide anthranilique :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle NH \longrightarrow C^6H^4\left\{\begin{matrix}CONH^2\\COOK\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\{\begin{matrix}NH^2\\COOH\end{matrix}\right.$$

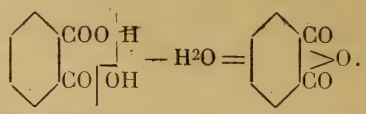
phtalimide — sel de K de l'acide phtalaminique — acide anthranilique

L'acide anthranilique fond à 145° et se sublime sans se décomposer ; il est facilement soluble dans l'eau et l'alcool. On le prépare actuellement en grand pour la synthèse industrielle de l'indigo, d'après la méthode énoncée ci-dessus ; mais au lieu de brome et d'alcali, on emploie du chlorure de chaux.

L'éther méthylique de l'acide anthranilique possède une odeur intense de tubéreuse ; son existence a pu être démontrée dans les parties odorantes de plusieurs fleurs.

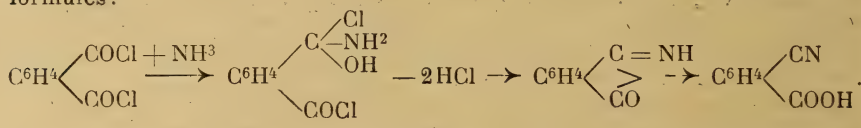
337. L'acide orthodicarbonique du benzène porte le nom d'*acide phtalique*. On l'obtient par oxydation des hydrocarbures aromatiques qui contiennent deux chaînes latérales en position ortho ou par oxydation de leurs dérivés substitués dans la chaîne latérale. Il faut remarquer que l'on ne peut se servir de l'acide chromique dans cette oxydation, car il « brûlerait » absolument ces composés ortho, c'est-à-dire qu'il les oxyderait en CO^2 et H^2O. Aussi emploie-t-on l'acide azotique ou le permanganate. Industriellement, l'acide phtalique se prépare actuellement en grand pour la fabrication de l'indigo, par oxydation de la naphtaline (**365**) : à cet effet, on chauffe ce composé avec de l'acide sulfurique très concentré. L'acide phtalique est un corps cristallisé, facilement soluble dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther. Son point de fusion n'est pas net ; car, lorsqu'on le chauffe, il perd de l'eau et se

transforme facilement en *anhydride phtalique*, qui se sublime sous forme de superbes aiguilles longues :



acide phtalique anhydride phtalique

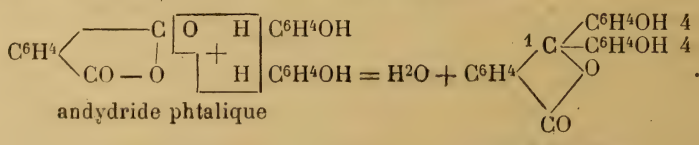
Le *chlorure de phtalyle* s'obtient par l'action de PCl^5 sur l'acide phtalique. Il existe sous deux formes tautomères : I $C^6H^4\langle^{COCl}_{COCl}$ et II $C^6H^4\langle^{CCl^2}_{CO}>O$. I prend naissance par l'action directe des substances indiquées; II par l'action de la chaleur sur I en présence de $AlCl^3$. Il se retransforme facilement en I. Les deux formes ont des points de fusion très différents : I à 16°, II à 89°. Au point de vue chimique, ils se différencient entre autres en ce point, que I réagit bien plus vite sur l'ammoniaque et l'aniline que II ; toutefois, il est curieux que dans ces réactions, comme dans plusieurs autres aussi, les deux tautomères donnent naissance aux mêmes composés. Ainsi, par exemple, par l'action de l'ammoniaque, il se forme de l'acide cyanobenzoïque suivant les formules :



Dans l'isochlorure II il faut admettre que le groupe CCl^2 fournit instantanément le groupe $C=NH$.

Aussi a-t-il été très difficile de discerner par voie chimique de quelle façon les deux formules devaient être réparties sur les deux tautomères. D'après l'examen optique, il est très probable que le produit formé directement par PCl^5 et l'acide phtalique réponde à la formule I. Les atomes de chlore fixés directement à CO ont une réfraction atomique supérieure à celle des atomes de chlore fixés d'une autre façon. La réfraction atomique de l'oxygène du carbonyle est également plus grande que celle de l'oxygène de l'éther-oxyde. Un composé répondant à la structure I doit donc avoir une réfraction moléculaire plus grande que II. En réalité, elle a été trouvée encore un peu supérieure à la valeur calculée pour I.

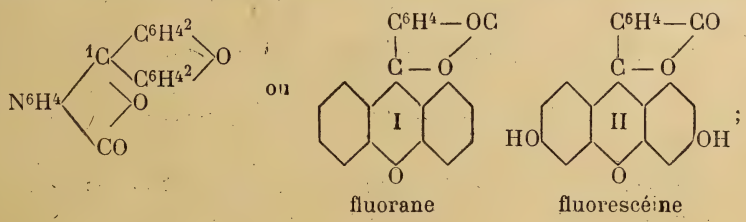
338. L'oxygène d'un groupe carbonyle de l'anhydride phtalique peut encore être substitué d'une autre manière. En chauffant en présence des phénols et d'acide sulfurique, on obtient les *phtaléines :*

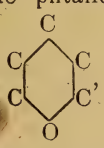


andydride phtalique phénolphtaléine

Le représentant le plus simple des phtaléines est la *phénolphtaléine*. C'est une poudre jaunâtre, qui se dissout dans les liqueurs alcalines (conformément à sa fonction phénolique) en donnant une superbe coloration rouge (voir § **361**); c'est un indicateur très sensible, employé en alcalimétrie. Les solutions alcalines de la *résorcinephtaléine* sont caractérisées par leur fluorescence intense, d'un superbe jaune vert ; aussi a-t-on donné à ce corps le nom de *fluorescéine*. Cette fluorescence permet de déceler même des traces de ce composé, elle constitue, par conséquent, un réactif sensible aussi bien de l'anhydride phtalique (et par conséquent aussi de l'acide phtalique) que de la résorcine. Il suffit pour cela de chauffer ensemble de la résorcine et de l'anhydride phtalique à 210°, en ajoutant de l'acide sulfurique comme déshydratant. Par l'action du brome on obtient de la fluorescéine tétrabromée, $C^{20}H^6O^5Br^4K^2$, c'est la superbe matière colorante rouge connue sous le nom d'*éosine*. La constitution des phtaléines se déduit de leur transformation en dérivés du triphénylméthane.

Dans la préparation de la phénolphtaléine, il se forme, comme produit secondaire, un corps insoluble dans les alcalis, qui répond à la formule I :



les deux restes phénoliques y sont donc condensés en position ortho avec l'anhydride phtalique. Ce composé, appelé *fluorane*, contient le groupe atomique  , c'est-à-dire un noyau de pyrone ; un grand nombre de substances contenant ce noyau sont fluorescentes. Ainsi, la fluorescéine est un dérivé du fluorane (formule II). Voyez aussi le § **360**.

339. Le *phtalimide*, $C^6H^4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, a acquis de l'importance pour la synthèse des amines primaires dans lesquelles il y a eu substitution d'hydrogène au groupe alcoyle.

On l'obtient en faisant passer de l'ammoniaque sec sur l'anhydride phtalique à chaud. L'hydrogène de son imide est remplaçable par du métal ; ainsi, le dérivé potassique prend naissance, lorsqu'on ajoute KOH à la

solution alcoolique de l'imide. Si l'on fait agir un alcoylhalogène sur ce *phtalimidepotassium*, le métal est remplacé par de l'alcoyle ; le produit de réaction donne, sous l'influence des acides ou des alcalis à chaud, une amine primaire absolument exempte d'amine secondaire ou tertiaire :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ >N\\ CO\end{matrix}\right. \boxed{K+Br}\, C^nH^{2n+1} \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ >N.C^nH^{2n+1}\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}COOH\\ COOH\end{matrix}\right. + NH^2.C^nH^{2n+1}.$$

On peut effectuer ces mêmes réactions avec des alcoylhalogènes substitués, tels que le bromure d'éthylène, CH^2Br-CH^2Br, avec lequel on obtient la *bromethylamine*, $H^2N.CH^2-CH^2Br$; avec l'éthylènebromhydrine, CH^2Br-CH^2OH, il se forme de l'*oxyéthylamine*, $H^2N.CH^2-CH^2OH$.

Citons comme autre exemple la *synthèse* de *l'ornithine* racémique (**238**). On fait agir le phtalimidepotassium sur le bromure de triméthylène :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle NK + Br.CH^2.CH^2.CH^2Br \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle N.CH^2.CH^2.CH^2Br.$$

Ce produit est traité par l'éthylmalonate de sodium ; il se forme :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle N.CH^2.CH^2.CH^2.CH(CO^2C^2H^5)^2;$$

dans ce composé, l'atome d'hydrogène tertiaire (désigné en gros caractère), peut être substitué par du brome. Par saponification et élimination de CO^2, il en résulte :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle N.CH^2.CH^2.CH^2.CBrH.CO^2H.$$

Puis on peut continuer à substituer Br par NH^2, en chauffant en présence d'ammoniaqne aqueuse. Si l'on chauffe ensuite avec de l'acide chlorhydrique concentré, on arrive à l'*ornithine :*

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle N.CH^2.CH^2.CH^2.\underset{\underset{NH^2}{|}}{CH}.CO^2H = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO^2H\\ CO^2H\end{matrix}\right. + \qquad + 2OHH$$

$$+ H^2N.CH^2.CH^2.CH^2.CH(NH^2).CO^2H$$

ornithine.

340. L'*acide isophtalique*, acide benzène-m-dicarbonique, se prépare par oxydation du métaxylène et par l'action de l'acide azotique sur la colophane. Il est difficilement soluble dans l'eau et ne donne pas d'anhydride. Voyez acide méthylisophtalique au § **230**.

L'*acide téréphtalique* prend naissance, entre autres, par oxydation de l'essence de térébenthine ; il est presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il ne fond pas sous pression ordinaire ; à température élevée, il se sublime sans décomposition. Cet acide ne donne pas non plus d'anhydride. Les groupes carboxyles se trouvent en position para.

On connaît des acides tri-, tétra-, penta- et hexacarboniques, parmi lesquels il faut mentionner l'acide hexacarbonique ou *acide mellique* ; il se rencontre dans la *pierre de miel*, minéral que l'on trouve dans les couches de lignite. La pierre de miel est le sel d'alumine de l'acide mellique : $C^{12}O^{12}Al^2 + 18H^2O$; elle cristallise en octaèdres quadratiques. L'acide mellique prend naissance par oxydation du charbon de bois au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline. Il cristallise en aiguilles facilement solubles dans l'alcool et dans l'eau. Sous l'action de la chaleur, il perd 2 molécules CO^2 et deux molécules H^2O et passe ainsi à l'état d'*anhydride pyromellique*, $C^6H^2\left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\}O\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}, \left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\}O\ \begin{matrix} 4 \\ 5 \end{matrix}$, qui, par fixation d'eau, se transforme en acide pyromellique, $C^6H^2(CO^2H)^4$. En chauffant l'acide mellique avec de la chaux, il donne du benzène.

VIII. Aldéhydes substituées.

341. La méta-*nitrobenzaldéhyde* prend naissance comme produit principal dans la nitration de la benzaldéhyde ; le dérivé ortho isomère que l'on obtient comme produit secondaire se prépare mieux par oxydation de l'o-nitrotoluène au moyen du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.

L'orthonitrobenzaldéhyde subit sous l'influence de la lumière solaire une transformation rapide en acide o-nitrosobenzoïque :

$$C^6H^4\begin{cases} NO^2 \\ CHO \end{cases} \longrightarrow C^6H^4\begin{cases} NO \\ COOH \end{cases}.$$

Les oxyaldéhydes aromatiques s'obtiennent par une réaction générale de synthèse, qui consiste à faire agir simultanément de l'acide cyanhydrique anhydre et de l'acide chlorhydrique sur la solution éthérée d'un phénol. Souvent, il est bon d'ajouter encore une petite quantité de chlorure de zinc comme condensateur. Comme produit intermédiaire il se forme le chlorhydrate d'un imide :

$$C^6H^5OH + HCN + HCl = C^6H^4\begin{cases} OH \\ CH : NH.HCl \end{cases}$$

que l'on a pu isoler dans différents cas. L'eau chaude transforme l'imide en oxyaldéhyde et chlorhydrate d'ammoniaque :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH:NH.HCl\end{matrix}\right. + H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\COH\end{matrix}\right. + NH^4Cl.$$

Dans ces conditions, le phénol donne de la para-oxybenzaldéhyde.

L'*aldéhyde salicylique*, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\ 1\\C\begin{matrix}H\\O\ 2\end{matrix}\end{matrix}\right.$, existe dans l'essence volatile de certaines espèces de spirées. Synthétiquement on l'obtient d'après une autre réaction, applicable d'une façon générale à la préparation des oxyaldéhydes aromatiques, à savoir par l'action du chloroforme et de la potasse sur les phénols :

$$C^6H^4\begin{matrix}OH\\\boxed{H = Cl}\ CCl^2H\end{matrix} \longrightarrow C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}\end{matrix}\right.$$

aldéhyde salicylique 1, 2.

Les ortho-oxyaldéhydes possèdent la propriété de colorer la peau en jaune intense. A cette classe de composés appartient aussi la *vanilline*, qui est l'éther méthylique de l'*aldéhyde protocatéchique* (I) :

$$\text{I}\quad C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH & 4\\OCH^3 & 3,\\COH & 1\end{matrix}\right. \qquad \text{II}\quad C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\OCH^3\\CH:CH'CH^3\end{matrix}\right., \qquad \text{III}\quad C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\OCH^3\\CH^2.CH:CH^2\end{matrix}\right..$$

Industriellement on la prépare par oxydation de l'iso-eugénol (II). Ce composé s'obtient en faisant bouillir l'*eugénol* (III) avec de la potasse alcoolique; la double liaison dans la chaîne latérale se trouve ainsi déplacée. L'eugénol forme la partie la plus importante de l'essence de girofle. Voir pipéronal (héliotropine) au § **343**.

IX. Dérivés benzéniques plusieurs fois substitués, renfermant des substituants dans les chaînes latérales.

342. Nous ne parlerons que de quelques-uns des nombreux composés appartenant à cette catégorie.

L'acide p-oxyphénylpropionique, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH^2.CH^2.CO^2H\end{matrix}\right.$, a une certaine importance par suite de sa parenté avec la *tyrosine* (point de fusion

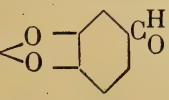
235°), important produit de décomposition d'un grand nombre d'albuminoïdes. La formule de la tyrosine est $C^9H^{11}O^3N$ et sa constitution $HOC^6H^4-CH^2-C\begin{cases}H\\CO^2H\\NH^2\end{cases}$; c'est donc l'acide α-aminé correspondant à l'acide p-oxyphénylpropionique. Comme telle, la tyrosine donne des sels aussi bien avec les acides qu'avec les bases.

Par oxydation de la tyrosine sous l'influence d'une enzyme (tyrosinase), il se forme des matières colorantes rouges, brunes ou noires, très stables, appelées *mélanines*. On suppose que la couleur des poils des animaux supérieurs, celle des cheveux de l'homme, ainsi que la couleur noire de la peau des nègres sont dues à des mélanines.

L'*acide ortho-oxycinnamique*, $C^6H^4<\begin{matrix}OH\\CH=CH.CO^2H\end{matrix}$, existe sous deux formes, l'*acide coumarique* et l'*acide coumarinique*, qui se transforment facilement l'un dans l'autre. L'acide coumarinique, il est vrai, n'est pas connu à l'état libre, mais seulement à l'état de sel ; lorsqu'on essaie de le mettre en liberté, il perd aussitôt une molécule d'eau et se transforme en *coumarine*, qui est le principe odorant de l'aspérule (*asperula odorata*). L'acide coumarique, par contre, n'est pas susceptible de donner d'anhydride. Lorsqu'on le déshydrate, il se forme de la coumarine qui, sous l'action des alcalis, donne des sels de l'acide coumarinique.

On peut préparer la coumarine d'après la synthèse de Perkin (**318**) en partant de l'aldéhyde salicylique ou par condensation de cette dernière avec l'acide malonique ; dans le premier cas on obtient d'abord l'*acide acétylcoumarique*, $C^6H^4<\begin{matrix}O\,|\,C^2H^3O\\CH=CHCO\,|\,OH\end{matrix}$; la chaleur donne lieu à un départ d'acide acétique et le transforme en coumarine.

343. Nous mentionnerons encore un acide non saturé, l'*acide pipérique*, $C^{12}H^{10}O^4$, qui est un produit de décomposition de la pipérine (**334**).

Oxydé par le permanganate, il se transforme en *pipéronal*, qui répond à la formule $CH^2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$  ; car, d'une part, il donne de l'aldéhyde protocatéchique (**341**) et du carbone lorsqu'on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique étendu :

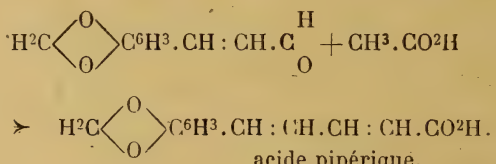
$$CHO.C^6H^3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH^2 = CHO.C^6H^3<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + C,$$

et d'autre part, on peut le régénérer en traitant cette aldéhyde par l'iodure

de méthylène et les alcalis. Le pipéronal fond à 37°, bout à 263° et possède une odeur d'héliotrope, grâce à laquelle il est employé en parfumerie sous le nom d'*héliotropine*.

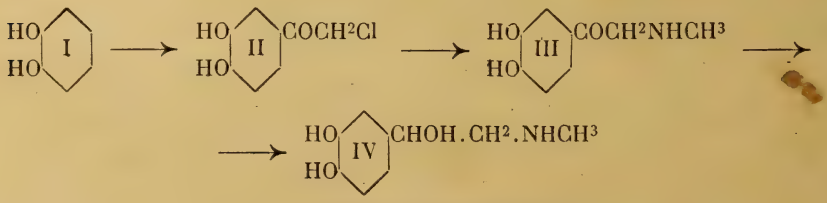
Par condensation du pipéronal avec l'acétaldéhyde en présence de lessive de soude, on obtient la *pipéronylacroléine*.

qui, de son côté, se transforme en acide pipérique sous l'action de l'acétate de sodium et de l'anhydride acétique, d'après la réaction de Perkin :



acide pipérique.

Un produit naturel très important qu'il faut mentionner ici, est l'*adrénaline*, $C^9H^{13}O^3N$. On l'extrait des glandes surrénales des chevaux et d'autres animaux ; elle possède même en solution très étendue une action rétrécissante et calmante dans les cas d'hémorragie ; aussi l'emploie-t-on en thérapeutique. Par oxydation elle donne de l'acide protocatéchique. Synthétiquement elle est préparée de la façon suivante : Par l'action du chlorure de chloracétyle, $ClH^2C.COCl$, sur la pyrocatéchine (I), on obtient la chloracétylpyrocatéchine (II), sur laquelle on fait réagir de la méthylamine. Il se forme ainsi de l'aminocétone (III) qui, par réduction, peut être transformée en adrénaline (IV) :



adrénaline ou suprarénine.

Les bases organiques douées du caractère phénolique possèdent, d'une façon générale, des propriétés précieuses au point de vue pharmacologique. Mentionnons encore la *hordénine*, $(p)HO.C^6H^4.CH^2.CH^2.N(CH^3)^2$, qui se rencontre dans les graines d'orge, ainsi que la *tyramine*, qui est la partie active du grain de blé et d'après sa formule chimique est de la p-oxyphényléthylamine.

Détermination des positions dans les composés aromatiques.

344. Dans les chapitres précédents, nous avons décrit un certain nombre de dérivés benzéniques plusieurs fois substitués. Nous allons donner, maintenant, un aperçu des méthodes générales d'après lesquelles on détermine les positions des substituants.

Il existe deux moyens de déterminer les positions :

1° *La détermination relative des positions.* On essaie de transformer les composés, dans lesquels les positions des substituants sont inconnues, en composés à position connue et en conclut que, dans le premier composé, les substituants ont la même disposition que dans le second. Ainsi, lorsqu'il s'agit d'établir la constitution de l'un des trois xylènes, on pourrait oxyder cet hydrocarbure ; l'acide phtalique qui prend naissance indiquerait — si la position des carboxyles dans les trois acides phtaliques est connue — la position des groupes méthyles dans le xylène examiné.

Pour appliquer cette méthode, il est nécessaire de connaître les positions des substituants dans un certain nombre de composés.

Une autre condition est que chaque substituant conserve, dans les transformations qu'il subit, la place à laquelle il se trouve. L'expérience a appris qu'il en était réellement ainsi dans la plupart des cas, mais que, dans certaines réactions, les chaînes latérales changeaient de place.

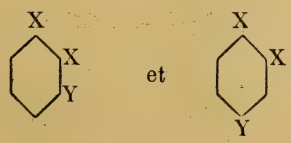
Ainsi, *tous les trois* acides bromosulfoniques donnent, par fusion alcaline, de la résorcine (**322**). D'ailleurs, on a trouvé que, lorsque le groupe sulfonique était remplacé par de l'hydroxyle par fusion alcaline, il se produisait souvent un changement de positions.

Afin d'éviter des erreurs, il est donc bon, dans les cas douteux, de contrôler la détermination des positions, en transformant le composé en une série d'autres composés.

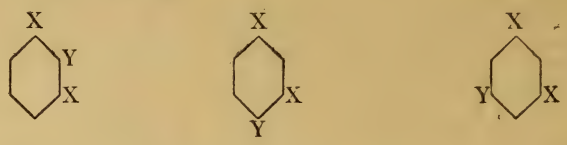
2° *La détermination absolue des positions.* Dans cette méthode, on n'a pas recours à d'autres composés aromatiques de structure connue.

Il existe un moyen de détermination tout à fait général : pour reconnaître si des dérivés bisubstitués sont des composés ortho, méta ou para, on détermine le nombre de leurs dérivés trisubstitués correspondants.

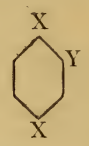
Lorsqu'on introduit un troisième groupe Y dans un composé ortho $C^6H^4X^2$ (Y peut être égal à X ou différent), *deux* isomères peuvent prendre naissance :



Dans un composé méta, l'introduction d'un troisième groupe donne lieu à la formation de *trois* isomères :



Un composé para enfin, ne donne qu'*un seul* dérivé trisubstitué :



A côté de cette méthode générale, il existe encore différentes méthodes plus spéciales; nous allons en mentionner quelques-unes. On reconnaîtra que les conclusions que l'on peut en tirer concordent tout à fait avec celles qui résultent de la méthode indiquée ci-dessus.

I. Détermination absolue des positions dans les composés ortho.

345. Dans la série ortho, on a déterminé, d'après la méthode indiquée, la constitution d'un *dibromobenzène*, qui fond à + 5.6° et donne deux nitrodibromobenzènes isomères; de même, celle d'un *xylène* bouillant à 142° et fondant à — 28°, ainsi que celle d'un certain nombre d'autres corps. Par oxydation, ce xylène a donné de l'acide phtalique, dont la constitution ortho était ainsi connue; ceci a, d'ailleurs, été établi aussi par une toute autre voie, par oxydation de la naphtaline. Par oxydation, cet hydrocarbure, $C^{10}H^8$, fournit de l'acide phtalique. On peut en conclure que la structure de la naphtaline répond à $C^6H^4 < \}\, C^4H^4$, c'est-à-dire que le groupe atomique C^4H^4 est lié à deux endroits au noyau benzénique. Lorsqu'on traite la naphtaline par l'acide azotique, on obtient la nitronaphtaline, qui, par oxydation, se transforme en acide nitrophtalique. Le groupe atomique C^4H^4 s'est donc transformé, ici aussi, en deux groupes carboxyles :

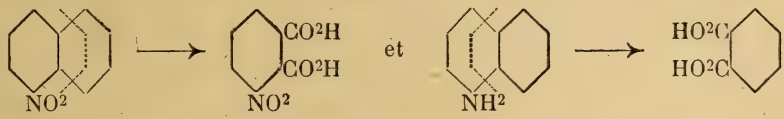
$$O^2N.C^6H^3 : C^6H^4 \longrightarrow O^2N.C^6H^3 \begin{cases} CO^2H \\ CO^2H \end{cases}.$$

nitronaphtaline. acide nitrophtalique.

Mais, si l'on oxyde le composé aminé (naphtylamine), obtenu par réduction

de cette nitronaphtaline, il se forme de l'acide phtalique. On peut en conclure que le groupe atomique C^4H^4 forme, avec deux atomes de carbone du noyau benzénique, un second noyau benzénique, de sorte que la naphtaline est représentée par la formule suivante :

L'oxydation de la nitronaphtaline et de l'aminonaphtaline est alors représentée par les schémas suivants :

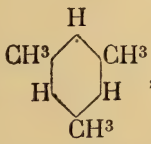


Il en résulte que l'acide phtalique doit être un composé ortho ; car, si on lui attribuait la constitution méta, il faudrait attribuer à la naphtaline la formule ; ceci se trouve aussitôt réfuté, étant donné qu'alors tous les *deux* composés, la nitronaphtaline et l'aminonaphtaline, ne peuvent donner naissance, par oxydation, à un dérivé benzénique.

---

2. Détermination absolue des positions dans les composés méta.

346. On a démontré de la façon suivante que le mésitylène était du triméthylbenzène symétrique :

Si ce composé possède réellement la constitution 

, les trois atomes d'hydrogène directement liés au noyau benzénique doivent être équivalents. Si on peut le démontrer, c'est que la constitution du mésitylène se trouve ainsi établie.

Voici la démonstration de l'équivalence de ces trois atomes d'hydrogène : le mésitylène a été nitré et on a obtenu ainsi un composé dinitré. Supposons que l'hydrocarbure soit :

$$C^6(CH^3)^3\overset{a}{H}\overset{b}{H}\overset{c}{H} \qquad \text{I.}$$

et le composé dinitré par exemple :

$$C^6(CH^3)^3\overset{a}{N}O^2\overset{b}{N}O^2\overset{c}{H}. \qquad \text{II.}$$

Dans le composé dinitré, on a réduit un groupe nitro et acétylé le groupe amino qui s'est formé; mettons que ce dérivé acétylé soit par exemple :

$$C^6(CH^3)^3\overset{a}{N}O^2\overset{b}{N}H(C^2H^3O)\overset{c}{H} \qquad \text{III.}$$

On peut de nouveau le nitrer et on doit obtenir alors :

$$C^6(CH^3)^3\overset{a}{N}O^2\overset{b}{N}H(C^2H^3O)\overset{c}{N}O^2.$$

Dans ce composé, on peut éliminer le groupe acétylamino, $NH(C^2H^3O)$ (par saponification suivie de diazotation, etc.). On obtient ainsi un dinitromésitylène, $C^6(CH^3)^3NO^2HNO^2$, qui est identique au dérivé dinitré primitif, dont les groupes nitro se trouvent en *a* et *b*. Il en résulte :

$$H_b = H_c.$$

De plus, la démonstration que H_a est également $= H_c$ a été faite au moyen de la *nitromésidine ab* (dont le dérivé acétylé est représenté par la formule III).

On peut éliminer le groupe amino par la réaction des diazoïques et obtient ainsi :

$$C^6(CH^3)^3NO^2\underset{a}{H}\underset{b}{H}\underset{c}{H} \qquad \text{IV.}$$

En réduisant et acétylant ce composé, il se transforme en *acétylmésidine :*

$$C^6(CH^3)^3\overset{a}{N}H(C^2H^3O)\overset{b}{H}\overset{c}{H}.$$

Celle-ci donne par nitration :

$$C^6(CH^3)^3NH(\overset{a}{C^2}H^3O)\overset{b}{N}O^2\overset{c}{H};$$

peu importe que le groupe nitro se place en *b* ou en *c;* car l'équivalence de ces positions par rapport à *a* a déjà été démontrée.

Or, si, dans le composé obtenu en dernier, on élimine le groupe acétylamino, on obtiendra un mononitromésitylène qui est identique au composé IV; on a, par conséquent, $a = b = c$; l'équivalence des trois atomes d'hydrogène se trouve ainsi démontrée.

La structure du mésitylène une fois connue, on peut en déduire, d'après la première méthode indiquée au § **344**, la constitution d'un grand nombre d'autres composés.

Ainsi, par oxydation partielle, le mésitylène fournit de l'*acide mésitylénique*, $C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CH^3\\CH^3\end{matrix}\right.$; celui-ci donne, par distillation sur la chaux, du xylène,

qui nécessairement est du m-xylène. Par oxydation de ce m-xylène, on a obtenu de l'acide isophtalique; il en résulte que les groupes carboxyles s'y trouvent en position méta. Cette détermination de position a été confirmée par la méthode indiquée ci-dessus. On est arrivé à préparer trois nitroxylènes isomères, dans lesquels les positions des groupes CH^3 sont les mêmes que dans le xylène que l'on peut obtenir en partant de l'acide mésitylénique; ce corps se trouve ainsi de nouveau caractérisé comme composé méta.

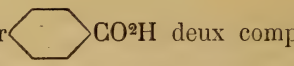
Parmi les dérivés méta dans lesquels on a déterminé séparément la position des substituants, il faut mentionner un *dibromobenzène* bouillant à 220°. On a démontré que trois tribromobenzènes isomères et trois nitrodibromobenzènes isomères correspondaient à ce composé. Disons, enfin, que la *phénylènediamine*, qui fond à 62°, peut se préparer en partant de trois acides diaminobenzoïques différents, par élimination de CO^2, que, par conséquent, elle est également un composé méta.

---

3. Détermination absolue des positions dans les composés para.

347. Lorsqu'il s'est agi de déterminer la constitution de certains termes de la série para, la méthode ci-dessus a rendu également de grands services. Ainsi, en partant du *xylène*, qui bout à 138° et fond à + 13°, on n'a pu obtenir qu'un nitroxylène; la *phénylènediamine*, qui fond à 140°, ne peut se préparer par élimination de CO^2 qu'en partant d'un acide diaminobenzoïque.

Ces déterminations de positions ont été confirmées également par une autre voie. Ainsi, dans le cas de l'acide para-oxybenzoïque, la constitution a été établie par une méthode absolue de la façon suivante : La nitration de l'acide bromobenzoïque, que l'on obtient en bromant directement l'acide benzoïque, donne naissance à deux acides nitrobromobenzoïques isomères; ceux-ci se transforment par réduction, avec élimination simultanée de l'atome de brome, dans le même acide aminobenzoïque, l'acide anthranilique, qui peut être converti, par diazotation, en acide salicylique. Il résulte de ces faits que, dans les deux isomères, le groupe nitro est fixé symétriquement par rapport au carboxyle, c'est-à-dire en position 2 ou 6, ou en position 3 ou 5, si le groupe carboxyle est en position 1. Il doit en être de même de la position du groupe hydroxyle dans l'acide salicylique. Quant à la position de l'atome de brome, il résulte de ce que nous avons dit précédemment, qu'il ne peut être en position 4; car il ne serait pas possible de

faire dériver de Br  CO^2H deux composés nitrés isomères qui, par réduction, donneraient le même acide aminobenzoïque. Par conséquent, l'atome de brome doit être ou en position m ou en position o par rapport au carboxyle. L'acide oxybenzoïque correspondant, qui fond à 200°, doit donc être également un composé m ou o. Nous venons de démontrer que l'acide salicylique isomère ne peut être aussi qu'un composé m ou o. Pour le troisième acide oxybenzoïque connu, qui fond à 210°, il ne reste donc que la constitution para.

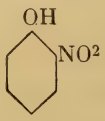
Détermination des positions dans les dérivés benzéniques tri- et polysubstitués.

348. La détermination des positions dans les dérivés benzéniques trisubstitués et polysubstitués peut généralement être effectuée en recherchant les rapports qui existent entre eux et des dérivés bisubstitués de constitution connue. Ainsi, lorsqu'une chloronitraniline $C^6H^3Cl(NO^2)NH^2$ prend naissance, d'une part, en nitrant la m-chloraniline, NH^2 Cl, et que, d'autre part, celle-ci donne du p-chloronitrobenzène, NO^2 Cl, par substitution du groupe amino par de l'hydrogène, alors on aura la structure suivante :

NO^2 Cl.
H^2N

Comme exemple d'un cas très compliqué de détermination des positions, disons comment on a déterminé la position des substituants dans l'*acide picrique* (**324**).

En nitrant le phénol avec précaution, on peut obtenir deux phénols mononitrés :

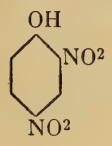


et

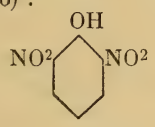
point de fusion 45° point de fusion 114°

Ces corps doivent être le dérivé o et le dérivé p; car on peut obtenir le troisième nitrophénol en partant du m-dinitrobenzène (dont la structure résulte du produit de réduction, la m-phénylènediamine [**346**]), par réduction en m-nitraniline et transformation de cette dernière en phénol correspondant, en passant par le composé diazoïque.

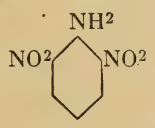
Les deux nitrophénols donnent, par nitration plus énergique, le même dinitrophénol, qui ne peut donc répondre qu'à la formule suivante :



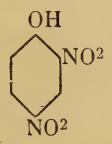
Le mononitrophénol fondant à 114° se transforme, par oxydation, en quinone; c'est donc le composé para; le composé fondant à 45° ne peut donc avoir que la constitution ortho. Or, cet orthonitrophénol donne par nitration à côté du dinitrophénol 1, 2, 4 (OH étant en position 1), encore un second possédant la constitution (1, 2, 6) :



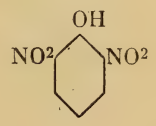
Car, lorsqu'on chauffe l'éther méthylique de ce dernier composé en présence d'une solution alcoolique d'ammoniaque, le groupe OCH^3 est substitué par NH^3 et le composé :



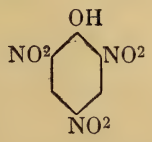
qui prend naissance, fournit, par substitution de NH^2 par de l'hydrogène, le dinitrobenzène ordinaire, c'est-à-dire le métadinitrobenzène. Nous avons maintenant deux dinitrophénols de constitution connue :



et



Par nitration plus énergique, les deux donnent de l'acide picrique, auquel il faut donc attribuer la constitution suivante :



Une fois la structure de cet acide trouvée, on en déduit aussi la position des groupes nitro dans le trinitrobenzène ordinaire; car, par oxydation, ce composé se transforme facilement en acide picrique (**321**). C'est donc le composé symétrique.

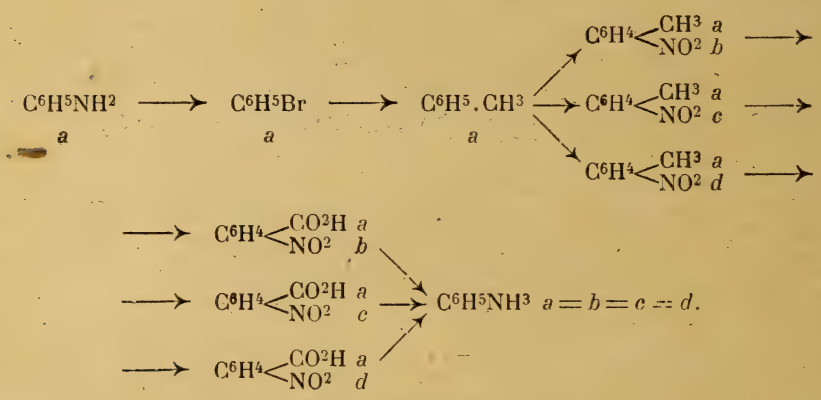
Équivalence des atomes d'hydrogène dans le benzène.

349. Au § **272** nous avons dit qu'on ne connaissait pas de dérivés monosubstitués isomères du benzène. On en a conclu que ses six atomes d'hydrogène étaient équivalents.

Ceci a aussi été démontré par des preuves plus directes; nous allons en mentionner une, qui est caractérisée par sa simplicité.

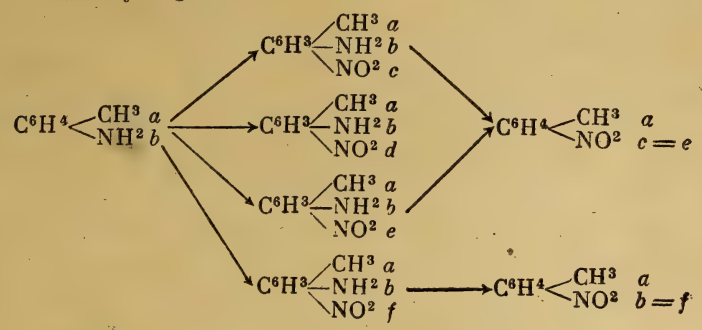
Nous désignerons les six atomes d'hydrogène par *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*; supposons, par exemple, que dans l'aniline le groupe amino occupe la position *a*. Par la réaction diazoïque, l'aniline peut être transformée en benzène bromé et celui-ci en toluène, dans lequel le groupe méthyle occupe également la position *a*. Lorsqu'on nitre le toluène, il se forme trois nitrotoluènes isomères (très peu de méta, il est vrai). Dans ces composés, nous désignerons la position du groupe nitro, par exemple par *b*, *c* et *d*.

Par réduction des nitrotoluènes, on obtient les trois toluidines, et celles-ci donnent par oxydation les trois acides aminobenzoïques (dans cette oxydation, il faut protéger le groupe amino en l'acétylant). Comme ces acides aminobenzoïques peuvent, par perte de CO^2, donner naissance à de l'aniline qui est absolument identique au produit initial, l'équivalence de *a*, *b*, *c* et *d* se trouve ainsi démontrée :



Pour démontrer que *e* et *f* sont aussi identiques aux quatre autres atomes d'hydrogène, on part de l'orthotoluidine, dans laquelle nous admettons CH^3 en position *a* et NH^2 en position *b*. En nitrant son dérivé acétylé et en éliminant ensuite le groupe acétyle, on obtient quatre nitroorthotoluidines isomères, *a* et *b* étaient occupés; les groupes nitro doivent donc se trouver en *c*, *d*, *e* et *f*. Par élimination du groupe amino, on obtient quatre nitrotoluènes *ac*, *ad*, *ae* et *af*, dont les deux premiers ont également été obtenus plus haut; or, il se trouve que le nitrotoluène *ae* est identique à *ac* (métanitrotoluène) et *af* à *ab* (orthonitrotoluène); ainsi se trouve démontrée l'équi-

valence de *c* avec *e*, puis de *b* avec *f*, par conséquent, l'équivalence de tous les six atomes d'hydrogène :



Régularités dans la formation des dérivés benzéniques.

350. Lorsqu'on introduit un second substituant dans un benzène monosubstitué C^6H^5X, l'expérience démontre qu'il se forme les trois dérivés bisubstitués théoriquement possibles en quantités très différentes. Il s'est trouvé aussi qu'il y avait lieu de distinguer deux types de substitution : il se forme soit des dérivés para et ortho ou essentiellement des composés méta. Le tableau ci-après donne un aperçu de quelques-unes des substitutions les plus importantes.

Les chiffres entre parenthèses se rapportent aux produits secondaires; ils sont disposés en suivant les quantités décroissantes.

Il résulte de ce tableau que les halogènes, les groupes hydroxyles, amino

Substituant déjà présent en position 1	Substituant introduit				
	Cl	Br	I	SO^3H	NO^2
Cl	4 (2) (3)	4 (2) (3)	4	4	4 (2)
Br	4 (2) (3)	4 (2) (3)	—	4	4 (2)
I	4	4	4	4	4 (2)
OH	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
SO^3H	—	3	—	3 (4)	3 (2) (4)
NO^2	3	3	—	3 (2) (4)	3 (2) (4)
NH^2	4 (2)	4	4	4 (2)	4 (2)
CH^3	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2) (3)	4 (2) (3)
CO^2H	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN	—	—	—	—	3

et méthyles orientent un second substituant vers les positions para-ortho, les groupes sulfo, nitro, carboxyles et cyano, par contre, vers la position méta, et cela indépendamment de la nature du substituant introduit. Cette constatation est tout à fait générale; on l'appelle la *règle de la constance du type de substitution.*

Or, les quantités relatives dans lesquelles les isomères se forment simultanément sont très différentes, même pour un type semblable de substitution, et dépendent de trois conditions : 1. du substituant déjà existant; 2. du substituant introduit; 3. des conditions extérieures.

Ces trois conditions ne sont donc pas susceptibles de modifier le type de substitution extrêmement constant; par contre, elles provoquent pour chaque type des changements profonds dans le rapport des isomères. Expliquons-le par quelques exemples :

1. En nitrant le benzène fluoré, il se forme 12.4 0/0 de produit orthonitro et 87.6 0/0 de produit para-nitro; en nitrant le benzène chloré, 30.1 0/0 de benzène orthonitrochloré et 69.9 0/0 de benzène para-nitrochloré (température 0°).

2. En chlorant le phénol (température 90°), il se forme 50.2 0/0 de phénol parachloré et 49.8 0/0 de phénol orthochloré. En bromant dans les mêmes conditions, on obtient 90.7 0/0 de phénol parabromé et seulement 9.3 0/0 de phénol orthobromé. On voit donc la grande influence du substituant introduit sur le rapport des isomères, même quand les substituants sont semblables comme le chlore et le brome.

3. Parmi les conditions extérieures, mentionnons d'abord la *température.* Dans les nitrations, en général, le rapport des isomères ne se déplace pas de beaucoup avec la température. Ainsi, la nitration de l'acide benzoïque, effectuée à — 30°, fournit 14.4 0/0 d'acide ortho-, 85.0 0/0 d'acide méta- et 0.6 0/0 d'acide para-nitrobenzoïque, tandis qu'à + 30° ces chiffres sont de 22.3 0/0, 76.5 0/0 et 1.2 0/0.

Par contre, dans les sulfonations, la température peut avoir une influence considérable. La sulfonation du toluène à 0° par un excès d'acide sulfurique fournit par exemple 53.5 °/₀ d'acide para-, 3.8 °/₀ d'acide méta- et 42.7 °/₀ d'acide ortho-toluènesulfonique; à 100°, par contre, 72.5 °/₀ de dérivé para, 10.1 °/₀ de dérivé méta et 17.4 °/₀ de dérivé ortho.

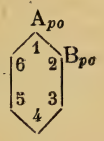
Dans les halogénations, la *nature du catalyseur* a une influence sur le rapport dans lequel se forment les isomères. Ainsi, en chlorant le benzène chloré, il se forme, avec $AlCl^3$ comme catalyseur, 65.7 °/₀ de benzène para-, 29.6 °/₀ de benzène ortho- et 4.7 °/₀ de benzène métadichloré ; avec $FeCl^3$ comme catalyseur, 55.5 °/₀ de benzène para-, 39.2 °/₀ de benzène ortho- et

5.3 °/₀ de benzène méta-dichloré; on n'avait employé pour cela que 0.5 °/₀ d'$AlCl^3$ et la quantité équivalente de $FeCl^3$.

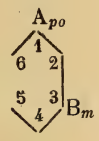
351. Lorsqu'on introduit un troisième substituant C dans un dérivé benzénique C^6H^4AB, on peut se poser la question suivante: connaissant la nature des isomères et leur rapport lors de l'introduction de C dans C^6H^5A et dans C^6H^5B, peut-on en déduire quelle sera la nature des isomères C^6H^3ABC et quel sera leur rapport quand on introduira C dans C^6H^4AB?

Qualitativement il est réellement possible de le prédire. Si l'on considère superficiellement le problème posé, il paraît très simple. Si l'on a, par exemple, un dérivé benzénique I C^6H^4AB, dans lequel A ainsi que B se trouvent orientés vers les positions ortho-para,

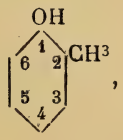
I



II



il faudrait s'attendre à ce que, sous l'influence de A, le troisième substituant se place en 4 ou 6, sous l'influence de B en 3 ou 5, c'est-à-dire qu'il y ait formation de tous les quatre isomères possibles. Il devrait se produire la même chose dans la combinaison II, dans laquelle A oriente un nouveau substituant vers les positions ortho et para 2, 6 et 4, et B vers la position méta 5. En réalité, les choses sont bien plus compliquées. Il y a bien des cas, comme celui du toluène o-chloré correspondant à la formule I, dans lesquels tous les 4 isomères prennent naissance ; mais dans d'autres cas, comme celui de l'o-crésol,



,

il n'y a substitution qu'en position 4 et 6, et dans les composés du type II connus jusqu'ici, on n'a jamais observé de substitution en position 5.

Ceci s'explique par le fait que la vitesse de substitution, qui dépend des substituants déjà présents, est très variable. Ainsi, si dans l'o-crésol la vitesse que produit le groupe hydroxyle est cent fois plus grande que celle que produit le groupe méthyle, la quantité des produits de substitution en position 3 et 5 sera tellement minime qu'il n'est pas possible de déceler leur présence. De même, il faut conclure des cas II que la substitution vers les positions para-ortho s'effectue bien plus rapidement que vers la position méta.

Or, par l'étude des différents cas de substitutions dans des composés C^6H^4AB et par la détermination des isomères ainsi formés, on peut déterminer, de façon analogue, l'ordre des vitesses que produisent les différents substituants, leur détermination directe étant, dans la plupart des cas, chose

impossible. Pour les groupes orientant vers les positions para-ortho, on arrive à l'ordre suivant :

$$OH > NH^2 > Cl > I > Br > CH^3 ;$$

pour les groupes bien moins actifs, orientant vers la position méta :

$$CO^2H > SO^3H > NO^2,$$

d'où, inversement, on peut conclure quels seront les isomères qui se formeront. Ainsi, dans le phénol chloré, le substituant introduit se placera essentiellement en ortho-para par rapport à l'hydroxyle ; dans l'acide chlorobenzoïque, par contre, en ortho-para par rapport au chlore, etc.

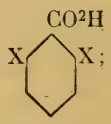
352. Le contraste entre les dérivés ortho et para d'une part et les dérivés méta d'autre part, se manifeste non seulement dans leur formation, mais aussi dans certaines propriétés.

D'une façon générale, on peut dire que les dérivés méta résistent mieux aux agents chimiques que les dérivés ortho et para. Nous avons déjà rencontré des exemples de ce genre (**320**, **321**).

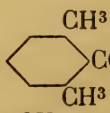
Il arrive souvent que des groupes en position ortho ont une influence assez curieuse : ils retardent ou empêchent complètement des réactions qui, sans cela, s'effectuent parfaitement bien. En voici quelques exemples :

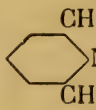
Nous savons que lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans un acide dissous dans un excès d'alcool absolu, cet acide est, pour ainsi dire, quantitativement éthérifié (**98**, **1**).

Or, on a trouvé que l'éthérification n'avait pas du tout lieu dans ces conditions, lorsque deux substituants étaient en position ortho par rapport au carboxyle :

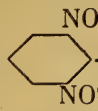


mais, lorsqu'on l'a transformé par une autre voie (au moyen du sel d'Ag et d'un iodure alcoolique) en éther-sel, celui-ci ne se saponifie plus que très difficilement. Quand les deux substituants sont dans n'importe quelle autre position, ces curieux phénomènes ne se présentent pas ou du moins à un degré bien moindre.

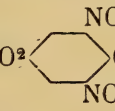
Les cétones diorthosubstituées, 

(R = alcoyle) ne peuvent être oximées ; l'o-o'-xylidine, 

ne peut être transformée en

base quaternaire par l'action de CH^3I. Le pentaméthylbenzonitrile, $C^6(CH^3)^5CN$, ne peut être saponifié en acide correspondant; dans l'o-o'-dinitrotoluène, 

il n'est pas possible, même à 200°, de substituer l'hydrogène du méthyle par les halogènes d'après la méthode habituelle; il est vrai que cela ne réussit pas plutôt dans le dinitrotoluène 1, 2, 4, etc.; il y a là un obstacle stéréochimique.

Même des groupes plus éloignés exercent souvent une influence analogue : dans le trinitrobenzène symétrique; il est facile de substituer l'un des groupes NO^2 par OCH^3 sous l'influence du méthylate de Na, alors que cela ne réussit pas dans le trinitrotoluène, 

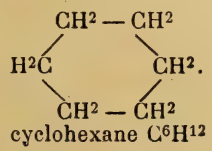
Dans ce cas, le groupe méthyle empêche donc la substitution du groupe nitro, même de celui en position para.

Toutefois, on connaît aussi des cas dans lesquels les substituants ortho rendent les groupes intermédiaires plus aptes à la réaction.

Composés hydro-aromatiques.

353. Dans la nature, on rencontre un grand nombre de substances qui, d'après leur teneur en hydrogène, se rangent entre les composés aromatiques à chaînes latérales saturées et les composés aliphatiques saturés et sont facilement transformables en composés aromatiques.

Dans le pétrole du Caucase, Markownikow a découvert les *naphtènes*, qui répondent à la formule générale C^nH^{2n}. Quoiqu'ils contiennent deux atomes d'hydrogène de moins que les hydrocarbures saturés C^nH^{2n+2}, ils ont néanmoins tout à fait le caractère de composés saturés, ce qui ne peut s'expliquer que par le fait qu'ils ne possèdent pas de liaison multiple, mais un anneau de carbone fermé :



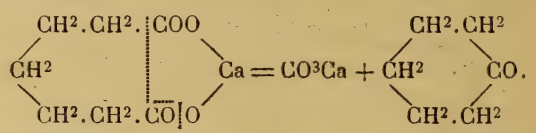
cyclohexane C^6H^{12}

On connaît un certain nombre de composés $C^{10}H^{16}$ qui sont des produits du règne végétal ; ce sont les *terpènes*, qui forment la partie essentielle des

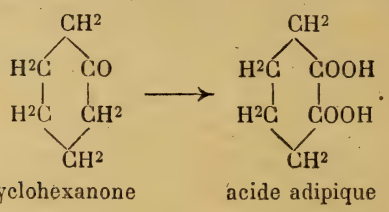
essences éthérées. Ils contiennent, en outre, des composés $C^{10}H^{16}O$, $C^{10}H^{18}O$ et $C^{10}H^{20}O$, auxquels appartiennent les *camphres*. Les terpènes et les camphres sont facilement transformables en composés aromatiques et appartiennent, par conséquent, également aux composés hydroaromatiques. Grâce aux progrès faits dans cette partie de la chimie organique, il est devenu possible de traiter ces composés d'une façon systématique.

On peut les préparer par deux méthodes essentiellement différentes : premièrement, en partant de certains composés aliphatiques ; deuxièmement, à partir de certains composés aromatiques. Citons d'abord quelques exemples pour chacune de ces deux méthodes.

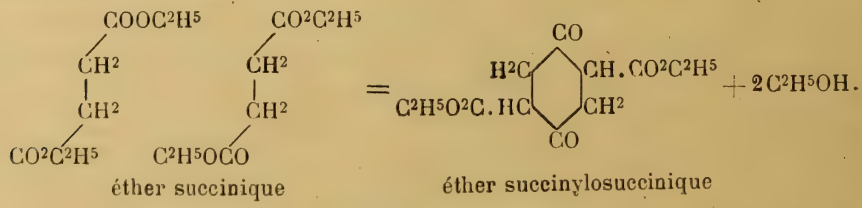
Ainsi que nous l'avons dit au § **271**, l'adipate de chaux fournit, par distillation sèche, du cétopentaméthylène ; de la même façon, le pimélate de chaux donne du *cyclohexanone*, $C^6H^{10}O$:



L'exactitude de cette formule de constitution résulte du fait que ce composé présente les propriétés ordinaires des cétones et peut être oxydé par l'acide azotique étendu, presque quantitativement en acide adipique :



Une synthèse très remarquable des dérivés hexaméthyléniques consiste à partir de l'éther éthylsuccinique. Deux molécules de ce dernier se condensent sous l'influence du sodium, pour donner de l'*éther succinylosuccinique* (point de fusion 127°) :



Lorsqu'on saponifie et chauffe à 200° l'acide libre correspondant, il perd

$2CO^2$ et se transforme en *para-cyclohexanedione* $\begin{matrix} & CH^2 - CH^2 & \\ CO & & CO. \\ & CH^2 - CH^2 & \end{matrix}$ La structure de ce composé résulte, d'une part, de cette synthèse et d'autre part, du fait qu'il est transformable, par réduction, en cyclohexane.

La seconde méthode de préparation des composés hydroaromatiques a été considérablement simplifiée grâce aux recherches de Sabatier et Senderens. Ils ont trouvé qu'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques, tels que le benzène et ses homologues, étaient très facilement hydrogénés en hexaméthylène et ses dérivés, lorsqu'on les soumet, à l'état de vapeur, mélangés à de l'hydrogène, à l'action catalytique du nickel finement divisé (obtenu par réduction de l'oxyde) :

$$\underset{\text{benzène}}{C^6H^6} + 3H^2 = \underset{\text{cyclohexane}}{C^6H^{12}}$$

L'acide benzoïque peut être transformé, par hydrogénation, en acide hexahydrobenzoïque, lorsqu'on introduit du sodium dans la solution amylalcoolique bouillante ; les acides phtaliques et les acides supérieurs sont déjà hydrogénés, lorsqu'on traite la solution aqueuse de leurs sels de sodium par l'amalgame de sodium.

Dans l'étude des composés hydroaromatiques, il est bon de considérer les dérivés du cymène séparément ; car ce sont les terpènes qui sont caractérisés par maintes particularités. Nous commencerons par donner un bref aperçu des autres composés hydroaromatiques.

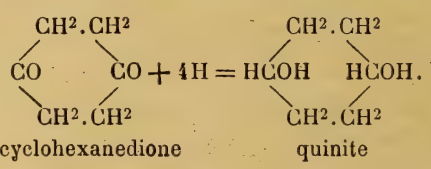
354. Le représentant le plus simple de cette classe est le *cyclohexane* lui-même, qui s'obtient très facilement par la méthode d'hydrogénation de Sabatier et Senderens en employant l'hydrogène et le nickel comme catalyseurs. Comme ses homologues, il se présente sous forme d'un liquide limpide, dont le point d'ébullition est de 80°, c'est-à-dire très voisin de celui du benzène (80°,4). Aussi n'est-il pas possible de séparer, dans le produit brut de l'hydrogénation, le cyclohexane par distillation fractionnée du benzène qui s'y trouve toujours. On utilise, à cet effet, son inaction vis-à-vis de l'acide sulfurique fumant faible ou l'acide azotique concentré, qui transforment le benzène en acide sulfonique ou en nitrobenzène. Tous deux sont solubles dans un excès d'acide, ce qui n'est pas le cas du cyclohexane, de sorte que leur séparation est facile. La pureté du cyclohexane est facile à contrôler par son point de fusion (**88**), qui est de + 6°,4 par conséquent aussi très voisin de celui du benzène (+ 5°,4).

L'action du chlore est surtout très énergique à la lumière du jour et devient explosive à la lumière solaire directe ; il se forme des produits de substitution, dont on peut extraire le *cyclohexane monochloré*, $C^6H^{11}Cl$, par distillation fractionnée. Dans ce corps, le chlore n'est pas facilement substituable par de l'hydroxyle ; traité par la potasse alcoolique, ce composé perd de l'acide chlorhydrique et se transforme ainsi en cyclohexène, C^6H^{10} ; c'est un liquide qui bout à 83-84° et présente toutes les propriétés d'un composé non saturé.

Zélinsky a trouvé que le noir de palladium à 300° était susceptible de faire perdre facilement six atomes d'hydrogène au cyclohexane et de le retransformer ainsi en benzène. Mais à 100-110° il produit une légère fixation d'hydrogène et transforme le benzène en cyclohexane. Le même auteur a trouvé que le cyclopentane et le cycloheptane n'étaient pas déshydrogénés à 300° par le noir de Pd ; on a ainsi un moyen précieux pour distinguer si on se trouve en présence d'un hydrocarbure cyclique dérivant du cyclohexane, par exemple si C^6H^{12} est le cyclohexane $(CH^2)^6$ ou le méthylcyclopentane $(CH^2)^4 > CH.CH^3$, ce qui jusqu'à présent était très difficile.

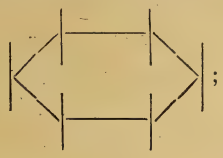
Lorsqu'on fait passer un mélange de vapeur de phénol et d'hydrogène sur du nickel finement divisé, on obtient directement le *cyclohexanol* ; c'est un liquide limpide, un peu épais, qui bout à 160°,5 et se fige, à basse température, en une masse ressemblant au camphre et qui fond à + 20°.

La para-cyclohexane-dione mentionnée ci-dessus (point de fusion 78°) se transforme, par réduction ménagée au moyen de l'amalgame de sodium dans un courant d'acide carbonique, en un alcool bivalent, appelé *quinite* :



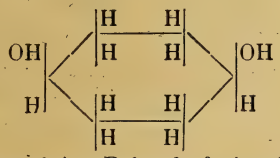
Les deux modifications de cette substance, que l'on désigne par les préfixes cis et trans, s'obtiennent plus facilement par réduction de l'hydroquinone d'après Sabatier et Senderens ; on peut les séparer au moyen de leurs dérivés acétylés. Dans ce cas, on a affaire à une isomérie dans l'espace, ainsi que l'indiquent les faits suivants : la figure 34 (**165**) représente un anneau cyclopentanique. Si l'on se représente le pentagone comme situé dans le plan du papier, une des deux liaisons libres à chaque atome de carbone sera située en avant du plan du papier et l'autre en arrière. Si l'on se représente un anneau cyclohexanique construit d'une manière ana-

logue, on aura la figure suivante en perspective :

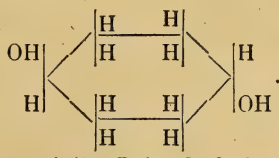


;

les liaisons qui ne participent pas à la formation de l'anneau sont représentées, ici, simplement par des traits verticaux. L'isomérie de la quinite s'explique de la façon suivante : dans la modification cis, les deux groupes hydroxyles sont situés, tous les deux, d'un côté de l'hexagone, alors que dans la modification trans, il y a un groupe hydroxyle de chaque côté :



cis-quinite. Point de fusion 101°



trans-quinite. Point de fusion 139°

L'*inosite*, $C^6H^{12}O^6$, est un alcool hexavalent, qui dérive du cyclohexane; ainsi que l'indique la formule, elle possède la même composition que les hexoses. Elle existe dans différentes plantes, dans les muscles du cœur, dans le foie et le cerveau. A cause de sa formule et de sa saveur sucrée, on la considérait pendant longtemps comme un sucre. Maquenne a démontré qu'elle est un dérivé cyclohexanique; car, par réduction au moyen de l'acide iodhydrique, elle se transforme en benzène, phénol et phénol triiodé; le pentachlorure de phosphore la transforme en quinone et en dérivés substitués de la quinone. L'existence de six groupes hydroxyles est démontrée par la formation d'un hexaacétate.

La *cyclohexanone*, dont nous avons déjà indiqué la préparation à partir de l'acide pimélique, s'obtient plus facilement d'après la méthode de Sabatier et Senderens, en faisant passer des vapeurs de cyclohexanol sur du cuivre finement divisé (**108**,3); elle bout à **155°** et donne en solution alcaline avec la benzaldéhyde un très beau produit de condensation qui est cristallisé :

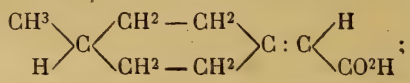
$$\begin{array}{c} CH^2.CH^2 \\ CH^2 \qquad CO \\ CH^2.CH^2 \end{array} + \begin{array}{c} OHC.C^6H^5 \\ \\ OHC.C^6H^5 \end{array} = 2H^2O + \begin{array}{c} CH^2.C=CH.C^6H^5 \\ CH^2 \qquad CO \\ CH^2.C=CH.C^6H^5 \end{array} ;$$

cyclohexanone dibenzal-cyclohexanone

ce composé permet de la caractériser facilement.

Les *acides carboniques hydroaromatiques* se rattachent aux acides aliphatiques par leurs propriétés. L'acide hexahydrobenzoïque possède, comme l'acide capronique, une odeur de rance; il fond déjà à 29°, par conséquent bien plus bas que l'acide benzoïque (121°,4). Dans les acides phtaliques hydrogénés, on a trouvé des isoméries qui peuvent s'expliquer comme l'isomérie de la quinite.

Un dérivé très intéressant du cyclohexane est l'acide 1-méthyl-cyclohexylidène-4-acétique :



ce composé fournit la preuve que les corps peuvent être optiquement actifs par asymétrie moléculaire, même lorsqu'ils ne contiennent pas d'atomes de carbone asymétriques. En effet, il peut être dédoublé en composants optiquement actifs. Il appartient au type de substances $\begin{smallmatrix}a\\b\end{smallmatrix}>C:C:C<\begin{smallmatrix}c\\d\end{smallmatrix}$ (dans lesquelles l'une des doubles liaisons est remplacée par l'anneau hexacyclique) ; en 1874 déjà, VAN'THOFF avait prédit qu'elles devaient être optiquement actives.

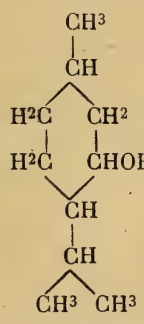
Terpènes.

355. On groupe les dérivés hydrogénés du cymène et leurs produits de substitution sous le nom de *terpènes*. On les trouve dans le règne végétal. Pour les extraire des plantes, on a recours à leur propriété d'être facilement entraînables à la vapeur d'eau. Le distillatum consiste en deux couches liquides, dont la couche inférieure est de l'eau et la couche supérieure contient des terpènes. On sèche la couche supérieure, puis on en sépare les composants par distillation fractionnée dans le vide. Lorsqu'on veut les avoir plus purs, il est souvent nécessaire de les transformer en des composés que l'on peut séparer des impuretés par cristallisation et de les régénérer de ces combinaisons.

Afin d'appliquer aux nombreux dérivés du cymène hydrogéné une désignation uniforme, on a numéroté les atomes de carbone du cymène de la façon suivante :

Une double liaison entre deux atomes de carbone, par exemple entre 3 et 4, est représentée par Δ^3. L'hydrocarbure cyclique saturé, $C^{10}H^{20}$ ou hexahydrocymène, a reçu le nom de *menthane;* on ne le trouve pas dans la nature, mais il peut être obtenu facilement par hydrogénation du cymène au moyen de l'hydrogène et du nickel. Il bout à 170°.

Les *alcools* et les *cétones* saturés, qui dérivent du menthane, ont une grande importance. Le *menthol* ou menthanol (3) forme la partie essentielle de l'essence de menthe, d'où on l'obtient cristallisé par refroidissement. Il cristallise en bâtons incolores, qui possèdent une forte odeur de menthe. Il fond à + 43°. On lui assigne la constitution suivante :



menthol

Le menthol est bien un alcool secondaire; cela résulte du fait que, par oxydation au moyen du mélange chromique, il perd deux atomes d'hydrogène et se transforme en un corps qui possède toutes les propriétés d'une cétone. Cette cétone porte le nom de *menthone;* elle se rencontre également dans l'essence de menthe. L'existence du squelette du cymène dans le menthol peut être démontrée par un certain nombre de transformations de ce dernier en cymène ou en ses dérivés; l'une de ces transformations prouve aussi que le groupe hydroxyle est en position 3.

Ainsi, lorsqu'on traite la menthone en solution dans le chloroforme par le brome, on obtient une menthone dibromée, qui perd 2 HBr sous l'action de la quinoléine, avec formation de *thymol*, $CH^3.C_6H_3(OH).C^3H^7$.

Dans le thymol, le groupe hydroxyle et le groupe méthyle sont en position méta; ceci résulte de ce que ce composé perd du propylène, lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride phosphorique, et se transforme en *méta*-crésol (**284**).

La *terpine*, $C^{10}H^{18}(OH)^2$, est un alcool bivalent qui dérive du menthane. On obtient facilement un hydrate de ce composé, $C^{10}H^{20}O^2 + H^2O$, lorsqu'on

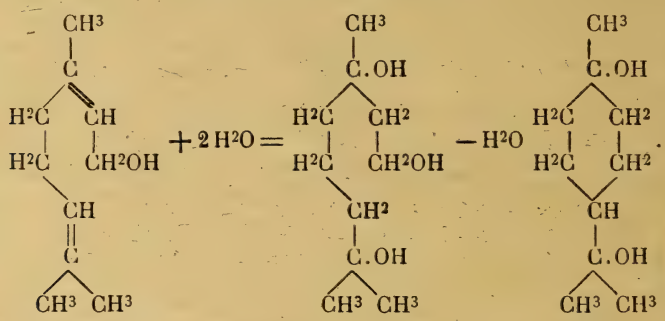
abandonne de l'essence de térébenthine, $C^{10}H^{16}$, avec de l'acide azotique étendu et de l'alcool, pendant quelques jours, dans des capsules plates. L'essence de térébenthine fixe, par conséquent, trois molécules d'eau. L'*hydrate de terpine* cristallise parfaitement bien; chauffé, il perd une molécule d'eau, puis la terpine anhydre passe à 258° à la distillation. Le point de fusion de l'hydrate est situé à 117°.

On peut obtenir la terpine par synthèse, en partant du géraniol (**147**). Lorsqu'on agite cette substance, qui est représentée par la formule :

$$(CH^3)^2C = CH.CH^2.CH^2.C(CH^3) = CH.CH^2OH,$$

géraniol

pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique à 5 %, elle fixe deux molécules d'eau et se transforme presque quantitativement en hydrate de terpine :



géraniol hydrate de terpine terpine

D'après cette synthèse, la terpine serait donc un dioxymenthane (1,8). Les arguments suivants viennent corroborer cette manière de voir. Premièrement, elle est réduite par l'acide iodhydrique en menthane; elle contient, par conséquent, le squelette du cymène.

De plus, Perkin a réussi à préparer la terpine synthétiquement de la façon suivante :

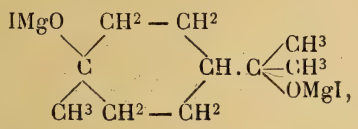
Lorsqu'on fait agir le dérivé sodé de l'éther cyanacétique sur l'éther propionique β-iodé, il se fait la réaction suivante :

$$2\,CN.CHNa.CO^2C^2H^5 + 2\,ICH^2CH^2CO^2C^2H^5 =$$

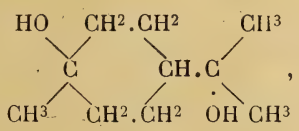
$$= (CN)(CO^2C^2H^5)C(CH^2CH^2CO^2C^2H^5)(CH^2CH^2CO^2C^2H^5) \quad \text{I.} \quad + CN.CH^2CO^2C^2H^5 + 2\,NaI.$$

Par saponification de la substance I, il y a, en même temps, un groupe carboxyle de supprimé et il se forme l'acide : $CO^2H.CH(CH^2CH^2CO^2H)_2$; chauffé avec de l'anhydride acétique, il perd de l'eau et de l'anhydride carbonique et se transforme en un acide cétonique : $CO^2H.CH(CH^2.CH^2)_2CO$.

L'éther-sel de cet acide réagit facilement sur l'iodure de méthylmagnésium, le groupe carbéthoxyle aussi bien que le groupe carbonyle ; il se forme ainsi :

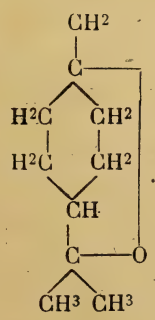


qui se transforme, sous l'influence des acides, en :



composé qui était identique à la terpine.

Lorsqu'on déshydrate la terpine, on obtient, en même temps que d'autres composés (voir plus bas), un composé $C^{10}H^{18}O$, qui ne possède ni propriétés alcooliques ni cétoniques. Il est identique au *cinéol*, qui fait partie d'un grand nombre d'essences éthérées ; on le trouve en grande quantité surtout dans les essences d'eucalyptus et de santonine (*oleum cinae*). Sa formation et ses propriétés assignent au *cinéol* la structure suivante :

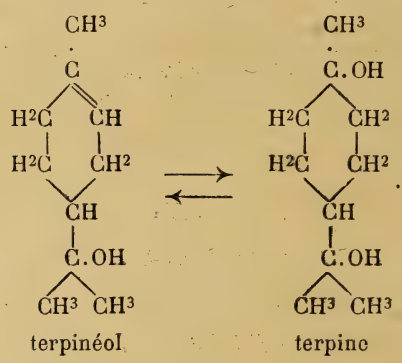


cinéol

356. Parmi les dérivés non saturés du menthane, on trouve également des composés très importants.

Les hydrocarbures $C^{10}H^{18}$ (connus sous le nom de *menthènes*), qui contiennent une double liaison dans leur molécule, ne présentent qu'un intérêt médiocre. On en déduit cependant l'alcool connu sous le nom de terpinéol et la cétone appelée pulégone, composés qui méritent d'être mentionnés ici.

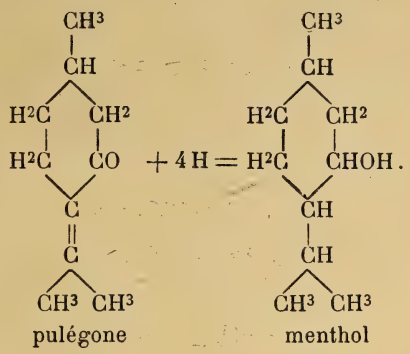
Le *terpinéol*, $C^{10}H^{18}O$, se rencontre dans quelques essences éthérées ; il possède une odeur de lilas, fond à 35° et bout à 218°. Il est très voisin de la terpine ; agité avec de l'acide sulfurique étendu, il se transforme en hydrate de terpine ; inversement, sous l'influence de ce même agent, ce composé perd facilement de l'eau avec régénération du terpinéol. Sa constitution se rapproche donc beaucoup de celle de la terpine ; il reste seulement à savoir, lequel des groupes hydroxyles a été éliminé avec un atome d'hydrogène sous forme d'eau. Si l'on tient compte du fait que le terpinéol est optiquement actif, on conçoit facilement que cela doit être le groupe hydroxyle 1 qui a été éliminé et que l'alcool doit posséder la structure suivante :



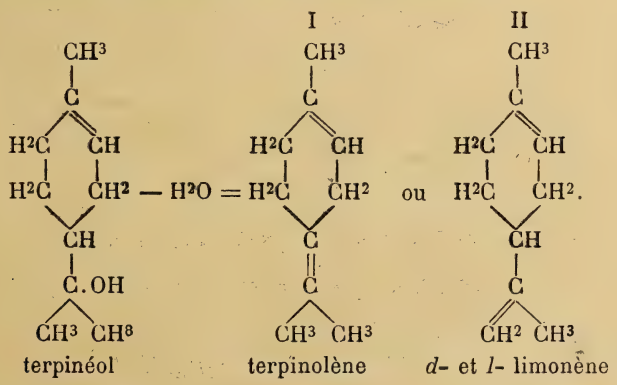
Car, dans cette formule, l'atome de carbone 4 est asymétrique ; or, une élimination d'eau entre les atomes de carbone 4,8 ; 8,9 (ou 10) ou 1,7 ne donnerait nullement lieu à un atome de carbone asymétrique dans la molécule.

La *pulégone*, $C^{10}H^{16}O$, forme la partie essentielle de l'essence de menthe pouliot ; elle bout à 222° et possède une odeur de menthe. La formation d'une oxime la caractérise comme cétone ; par réduction au moyen du sodium et de l'alcool, elle fixe quatre atomes d'hydrogène et se transforme en menthol ; il en résulte que le groupe carbonyle occupe la position 3 dans la molécule. La double liaison se trouve entre les atomes de carbone 4 et 8 ;

car, aussi bien par oxydation que par ébullition dans l'eau, la pulégone perd de l'acétone.

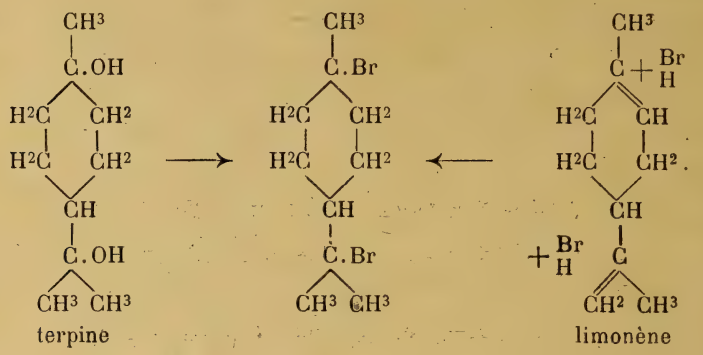


Parmi les *dérivés du menthane doublement non saturés*, il faut mentionner d'abord les hydrocarbures suivants : le terpinolène, le limonène dextrogyre et lévogyre, ainsi que la combinaison racémique de ce dernier, appelée dipentène. Ils répondent à la formule $C^{10}H^{16}$. Le *terpinolène* bout à 185° ; il prend naissance quand on fait bouillir le terpinéol avec une solution d'acide oxalique ; dans ces conditions, il y a départ d'une molécule d'eau. Théoriquement, ceci peut avoir lieu de deux manières :



Comme le terpinolène est optiquement inactif et qu'il a pris naissance à partir d'un composé actif, il doit avoir perdu son atome de carbone asymétrique. Ceci est le cas dans la formule I; car, dans la formule II, l'atome de carbone 4 est asymétrique comme dans le terpinéol lui-même. Cette dernière formule, par contre, on l'attribue au *limonène* optiquement actif, que l'on rencontre dans un grand nombre d'essences éthérées et dans différentes espèces de térébenthine. Il est doué d'une odeur agréable de citron. Sa constitution résulte, d'une part, du fait qu'on peut aussi l'obtenir en partant

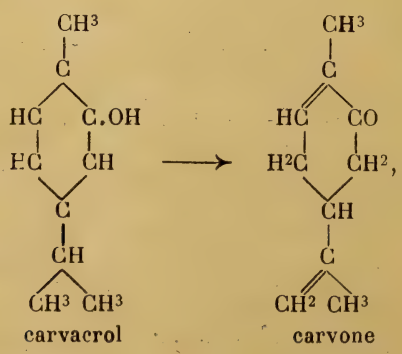
du terpinéol par élimination d'eau au moyen du bisulfate de potassium, d'autre part du fait qu'il donne, par addition de 2 HBr, le même dibromomenthane que l'on obtient en partant de la terpine, en substituant les hydroxyles par du brome :



Lorsqu'on mélange le *d*- et *l*-limonène à parties égales, on obtient du *dipentène*; celui-ci se rencontre également dans l'essence de térébenthine. Comme les limonènes, il donne avec le brome des tétrabromures parfaitement cristallisés; il en résulte l'existence de deux doubles liaisons dans leur molécule.

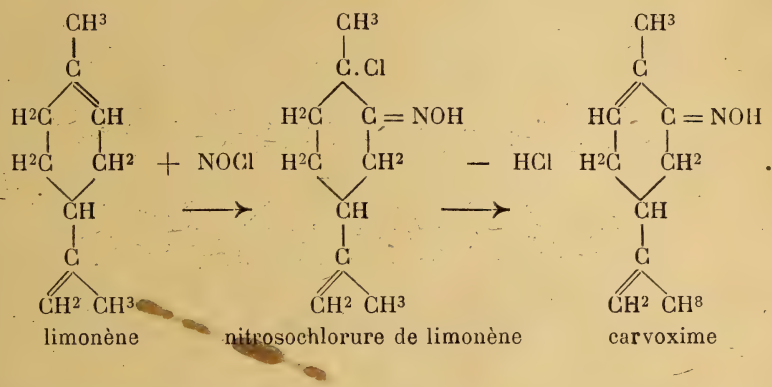
Les limonènes et le dipentène représentent le cas très rare que toutes les deux formes actives et leur mélange racémique sont des produits naturels. Ceci se retrouve chez quelques autres terpènes (pinène) et camphres.

A ce groupe appartient une cétone importante, la *carvone*, $C^{10}H^{14}O$. Elle constitue la partie essentielle de l'essence de cumin, dont elle possède l'odeur caractéristique. Elle bout à 228°. Elle est en rapport étroit avec une combinaison aromatique, le *carvacrol* :



qui se forme lorsqu'on chauffe la carvone avec de la potasse. Le carvacrol contient le groupe hydroxyle à l'atome de carbone **2**; car, lorsqu'on le chauffe avec de l'anhydride phosphorique, il perd du propylène et donne de l'ortho-crésol. Aussi admet-on que dans la carvone, le groupe carbonyle occupe la même place. Il résulte de la formation d'une oxime (*carvoxime*) que la carvone est bien une cétone.

La carvoxime s'obtient aussi par addition de chlorure de nitrosyle au limonène, suivie d'élimination de HCl :

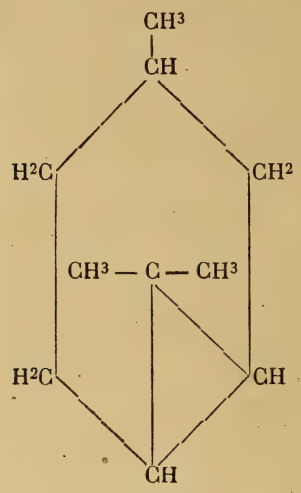


Il en résulte que la carvone contient une double liaison $\Delta^{8,9}$. Ce mode de préparation permet de choisir entre Δ^{6} et $\Delta^{1,7}$ pour l'autre double liaison. Or, étant donné que, lors de la formation du terpinéol à partir de la terpine, la double liaison s'établit aussi entre deux atomes de carbone de l'anneau, il est probable que ce soit également ainsi dans ce cas. D'ailleurs, en décomposant la molécule, on peut démontrer très nettement que la formule ci-dessus est bien celle de la carvone; mais nous n'entrerons pas dans ces détails.

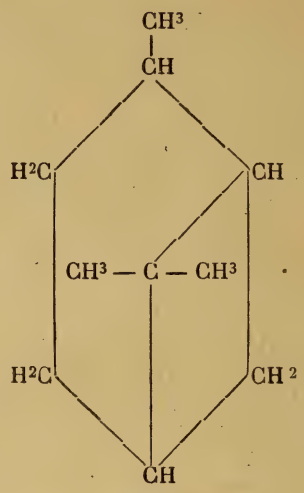
Terpènes polycycliques.

357. On connaît un certain nombre d'hydrocarbures $C^{10}H^{16}$, dans lesquels on n'admet que l'existence d'une seule double liaison, puisqu'ils ne sont susceptibles d'additionner que deux atomes ou groupes monovalents. Comme ils diffèrent du menthane cyclique saturé, $C^{10}H^{20}$, par quatre atomes d'hydrogène, il doit y avoir nécessairement encore une seconde liaison cyclique dans leur molécule. Ces composés et leurs dérivés sont également en rapport étroit avec le cymène ; généralement, ils sont transformables en cet hydrocarbure ou en ses dérivés. L'expérience a appris que ce second

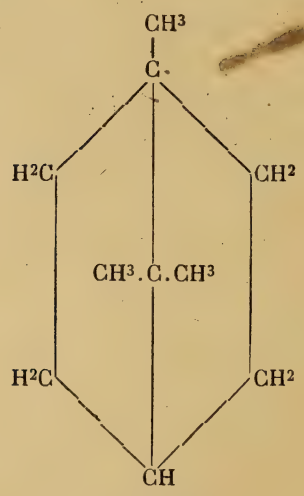
anneau pouvait se former de trois manières différentes, ainsi que l'indiquent les formules suivantes :



carane



pinane

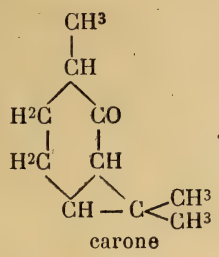


camphane

L'atome de carbone tertiaire du groupe isopropyle prend part à la formation de l'anneau (ou du « pont »), en donnant dans le carane un anneau triméthylénique, dans le pinane un anneau tétraméthylénique, dans le camphane un anneau pentaméthylénique. Nous allons voir successivement quelques représentants de ces trois groupes.

Le carane lui-même n'est pas connu ; par contre, on connaît la cétone

saturée, appelée *carone :*

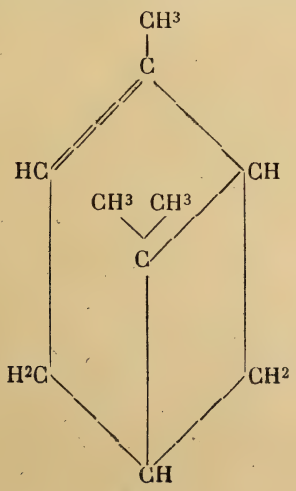


carone

Ce n'est pas un produit naturel. Sa constitution résulte de sa transformation en dérivés du p-cymène (rupture de la liaison triméthylénique 3,8), ainsi qu'en dérivés du métacymène (rupture de la liaison 4,8).

Le *pinène*, $C^{10}H^{16}$, est le représentant le plus important dans le groupe du pinane. Il forme la principale partie des essences de térébenthine et a, comme tel, une grande importance aussi au point de vue industriel. Il est optiquement actif et connu sous ses modifications lévogyre et dextrogyre, ainsi que sous la modification inactive. Il bout à 156°. Il contient bien une double liaison, ainsi que le démontre l'addition d'acide chlorhydrique. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans de l'essence de térébenthine bien refroidie, il se dépose un composé $C^{10}H^{16}.HCl$, que l'on désigne comme *camphre artificiel*, son aspect et son odeur rappelant tout à fait le camphre. Le pinène fixe également le chlorure de nitrosyle avec facilité. La combinaison $C^{10}H^{16}NOCl$ ainsi obtenue fond à 104° et peut être employée pour caractériser le pinène. En la traitant par l'aniline ou par l'acétate de sodium en solution acétique, on obtient le pinène chimiquement pur.

On attribue maintenant au pinène la formule suivante :



pinène

On admet l'existence d'un anneau tétraméthylénique, entre autres parce qu'il est très facile d'expliquer ainsi la constitution de certains de ses produits d'oxydation, tels que l'*acide pinonique* et l'*acide pinique*.

Sous l'action de l'acide benzènesulfonique, le pinène fixe, en solution acétique, une molécule d'eau et se transforme en terpinéol, ce qui s'explique par la rupture de l'anneau. La place de la double liaison dans le pinène se trouve confirmée par cette transformation.

358. Dans le groupe camphanique, c'est le *camphre*, $C^{10}H^{16}O$, qui présente le plus d'intérêt. Il n'y a guère d'autre substance organique qui ait été étudiée si souvent et dans des conditions si différentes. Le camphre ordinaire, dextrogyre (*camphre du Japon*) s'obtient par distillation à la vapeur d'eau du bois du camphrier. Il forme une masse cristalline, translucide, dure, d'odeur particulière, très volatile même à l'air à température ordinaire. Il fond à 178°,7 et bout à 209°,1.

L' « odeur de camphre » est commune à beaucoup de composés dans lesquels tous les atomes d'hydrogène fixés à un atome de carbone ont été substitués.

On ne connaît que peu de cas, dans lesquels on ait observé une relation entre l'odeur et la constitution chimique. D'une part, on connaît des composés qui diffèrent beaucoup au point de vue de leur structure chimique et qui cependant se rapprochent beaucoup quant à l'odeur (le musc artificiel et le produit naturel); d'autre part, il y en a qui, au point de vue chimique, sont très voisins et possèdent une odeur très différente. Ainsi, par exemple, l'orthochlorophénol, notamment lorsqu'il est très dilué, possède une odeur intense d'iodoforme; par contre, l'odeur du m- et p-chlorophénol rappelle celle du phénol non substitué.

Le camphre est une cétone saturée; car il n'est pas susceptible de donner des produits d'addition et il donne une oxime. Par réduction, il se transforme en un alcool secondaire, le *bornéol* ou *camphre de Bornéo* :

$$\underset{\text{camphre}}{C^9H^{16}.CO} + 2H = \underset{\text{bornéol}}{C^9H^{16}.CHOH}.$$

La molécule de camphre contient, à côté du groupe carbonyle, un groupe méthylénique. Au § **199** nous avons montré que dans le groupe —CH^2.CO— l'hydrogène était facilement substitué par le groupe oxime, lorsqu'on traite par l'azotite d'amyle et l'alcoolate de Na. Dans ce cas, il se forme alors de l'*isonitrosocamphre* (point de fusion 153°) :

$$\underset{\text{camphre}}{C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2\\|\\CO\end{matrix}\right.} \longrightarrow \underset{\text{isonitrosocamphre}}{C^8H^{11}\left\langle\begin{matrix}C=NOH.\\|\\CO\end{matrix}\right.}$$

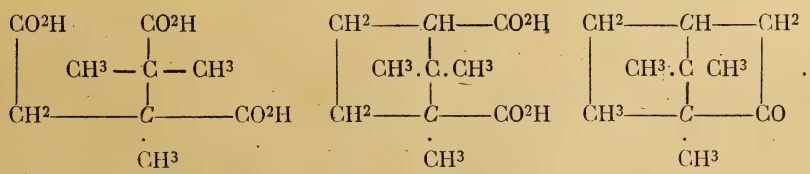
Dans ce dernier, on peut éliminer le groupe oxime; on arrive ainsi, à la *camphoroquinone*, $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\CO\end{matrix}\right.$. Lorsqu'on traite celle-ci par l'eau oxygénée, l'anneau s'ouvre par oxydation et l'on obtient l'*anhydride camphorique*, qui donne, par addition d'une molécule d'eau, l'*acide camphorique*, $C^8H^{14}<\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}$, que l'on peut aussi préparer directement, en faisant bouillir le camphre dans de l'acide azotique. Il en résulte que, connaissant la constitution de l'acide camphorique, on connaît aussi celle du camphre. L'acide camphorique ordinaire est dextrogyre; il fond à 187°. On connaît quatre acides camphoriques optiquement actifs, l'acide camphorique dextrogyre et lévogyre, puis l'*acide isocamphorique* dextrogyre et lévogyre, qui possède la même structure que l'acide camphorique lui-même. Il en résulte que la molécule d'acide camphorique doit contenir deux atomes de carbone asymétriques inéquivalents (**188**).

Par oxydation énergique de l'acide camphorique, on obtient l'*acide camphoronique* tribasique, optiquement actif, dont la structure a été établie par décomposition ainsi que par synthèse. Soumis à la distillation sèche, il se scinde en *acide triméthylsuccinique*, *acide isobutyrique*, *acide carbonique* et *carbone*, ainsi que l'explique la formulation suivante :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2=C.CO^2H\\ |\\ CH^3.C.CO^2H\\ |\\ CH^2.CO^2H\end{matrix} = \begin{matrix}(CH^3)^2=C.CO^2H\\ |\\ CH^3.C.CO^2H\\ H\\ +C+H^2+CO^2\end{matrix} \text{ et } = \begin{matrix}(CH^3)^2=CH.CO^2H+\\ |\\ CH^3.CH.CO^2H\\ |\\ CH^3+CO^2\end{matrix}.$$

acide camphoronique

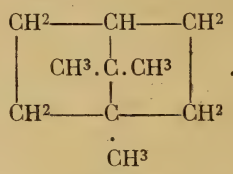
Sa synthèse conduit à la même formule de constitution. Au moyen de cette dernière, on peut construire la formule de l'acide camphorique, qui explique aussi parfaitement la façon dont il se comporte :



acide camphoronique — acide camphorique — camphre

A cette formule se rattache alors la formule du camphre indiquée ci-dessus. Cette formule de l'acide camphorique contient, comme on voit, deux atomes de carbone asymétriques et inéquivalents, qui sont exprimés dans la formule en italique.

La position du groupe carbonyle dans le camphre se déduit de sa transformation en carvacrol sous l'action de l'iode; dans ces composés, le groupe hydroxyle est en position ortho vis-à-vis du méthyle (voir ci-dessus). Lorsque dans le bornéol, qui contient le groupe CHOH à la place du carbonyle dans le camphre, le groupe hydroxyle est substitué par de l'iode, on peut réduire cet *iodure de bornyle* en *camphane* :



camphane

Or, par suite de la transformation de CO en CH^2, les deux atomes de carbone asymétriques dans le camphre ont disparu. En effet, le camphane est optiquement inactif.

La formule du camphre contient le groupe isopropyle et rend donc compte de la facilité avec laquelle le camphre se transforme en cymène, lorsqu'on le chauffe avec du pentasulfure de soufre.

Pour terminer, mentionnons encore que Komppa, ainsi que Perkin jeune, ont réussi à effectuer la synthèse totale de l'acide camphrique; on peut donc considérer sa formule indiquée ci-dessus, de même que celle du camphre lui-même, comme définitivement établies.

Dans la chimie des terpènes et des camphres, la détermination de la réfraction moléculaire a rendu de grands services pour la confirmation des formules de constitution trouvées par voie purement chimique, ainsi que pour leur détermination, là où celle-ci n'était guère possible par la voie indiquée.

Exemple : Pour une espèce de camphre, appelée thuyone ou tanacétone, on a trouvé comme réfraction moléculaire $M_d = 44.78$; calculée pour une cétone saturée $C^{10}H^{16}O$ 44.11; pour une cétone $C^{10}H^{16}O$ avec une double liaison 45.82. La réfraction moléculaire examinée est donc située entre les deux, ce qui indique l'existence d'un anneau triméthylénique (**269**).

Polyterpènes.

Sous ce nom on a groupé une série de composés de constitution $(C^5H^8)^n$, dans laquelle $n > 2$.

La plus importante de ces substances est le caoutchouc, le suc laiteux

desséché de plantes tropicales diverses, parmi lesquelles l'Hevea brasiliensis occupe maintenant une place prépondérante. En dissolvant le caoutchouc brut dans le chloroforme ou d'autres dissolvants et en le précipitant par l'alcool, on peut purifier cette substance et l'obtenir à l'état blanc, amorphe. Traité par le soufre ou le chlorure de soufre S^2Cl^2, le caoutchouc est *vulcanisé* et son élasticité, sa résistance, etc., se trouvent ainsi augmentées. Le caoutchouc non vulcanisé devient visqueux déjà à 30° et perd son élasticité à environ 0°. En le sulfurant davantage, on obtient de l'*ébonite*.

Harries a déterminé en grande partie la structure du caoutchouc. Il a dissous cette substance dans le chloroforme et a fait passer un courant d'ozone dans la solution. Dans ces conditions, il obtint une masse vitreuse répondant à la formule empirique $C^5H^8O^3$, mais possédant un poids moléculaire sans aucun doute beaucoup plus élevé. Si l'on met ce produit dans l'eau, il se transforme quantitativement en aldéhyde lévulique, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.C\overset{H}{\underset{O}{}}$, et en son peroxyde. Par addition de HCl au caoutchouc, suivie d'élimination de HCl, il obtint de nouveau un composé $(C^5H^8)^n$, qui possède également les propriétés du caoutchouc; mais par ozonisation et traitement de l'ozonide par l'eau, il fournit à côté de l'aldéhyde lévulique encore du diacétylpropane, $CH^3.CO(CH^2)^3CO.CH^3$, ainsi que des petites quantités d'une tri- et d'une tétracétone. De ces observations ainsi que d'autres constatations, Harries conclut que le caoutchouc devait posséder un anneau de vingt atomes de carbone, dans lequel le groupe atomique $CH^3.\underset{\|}{C}.CH^2.CH^2.CH=$ se répète d'une façon régulière.

La grande importance de cette substance au point de vue technique a donné lieu, ces dernières années, à un grand nombre de recherches de préparations synthétiques; à cet effet, on part de l'isoprène C^5H^8 (**132**). On a bien trouvé une méthode pratique de préparation de cet hydrocarbure, mais sa condensation en un produit de même valeur que le produit naturel rencontre encore de grandes difficultés.

Noyaux benzéniques reliés par du carbone.

Le cas le plus simple de ce genre est celui où deux noyaux sont directement fixés l'un à l'autre. A ces composés se rattachent des combinaisons, dans lesquelles la liaison des noyaux benzéniques a lieu par l'intermédiaire

d'un ou de plusieurs atomes de carbone. Nous allons étudier quelques composés de ce genre.

Diphényle, $C^6H^5.C^6H^5$.

359. On peut le préparer au moyen du benzène bromé et du sodium. Nous avons déjà appris à connaître une autre réaction (**291**) d'après laquelle les dérivés du diphényle prennent naissance, à savoir la transposition de l'hydrazobenzène en benzidine. Si l'on élimine, par diazotation, les groupes amino dans ce dernier composé, on obtient du diphényle. Ceci constitue une preuve pour la structure de la benzidine.

La préparation la plus simple du diphényle consiste à chauffer à 220° le benzène iodé avec du cuivre finement divisé. Par oxydation, le diphényle donne de l'acide benzoïque; cette transformation, de même que sa formation synthétique rend bien compte de sa structure.

Le nombre des produits de substitution possibles est naturellement bien plus grand pour le diphényle que pour le benzène; un dérivé monosubstitué peut se présenter sous trois formes isomères, suivant que le substituant entre en position o, m ou p par rapport à la liaison des deux noyaux benzéniques; dans un dérivé bisubstitué, les substituants peuvent se trouver soit dans le même noyau, soit dans les deux noyaux benzéniques, etc.

La benzidine a de l'importance au point de vue industriel, puisqu'un grand nombre de colorants azoïques en dérivent.

Diphénylméthane, $C^6H^5.CH^2.C^6H^5$.

360. On peut le préparer par l'action du chlorure de benzyle, $C^6H^5.CH^2Cl$, sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium; au lieu du chlorure de benzyle, on peut aussi employer le chlorure de méthylène, CH^2Cl^2. Ses homologues s'obtiennent par l'action de l'acide sulfurique concentré sur les aldéhydes ou cétones en présence du benzène; ainsi, l'acétaldéhyde donne du diphényléthane asymétrique :

$$CH^3.C\begin{cases} H \\ O \end{cases} + \begin{cases} H \\ H \end{cases}\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} = CH^3.C\begin{cases} H \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{cases} + H^2O.$$

diphényléthane

Étant donné que, dans ces méthodes synthétiques, on peut aussi employer, au lieu du benzène lui-même, ses dérivés, il est possible d'arriver par cette voie à un grand nombre de dérivés du diphénylméthane.

Le diphénylméthane cristallise en aiguilles blanches, il fond à 26° et bout

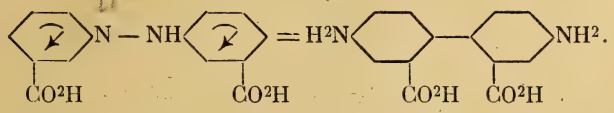
à 262°; il possède une odeur rappelant la pelure d'orange. Par oxydation au moyen de l'acide chromique, il se transforme en *benzophénone* (**306**).

Le *fluorène*, $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!CH^2$, est un diphénylméthane dans lequel les noyaux benzéniques sont reliés ensemble. Il prend naissance lorsqu'on fait passer de la vapeur de diphénylméthane dans un tube porté au rouge. Dans l'alcool, il cristallise en paillettes fluorescentes; c'est à ce fait qu'il doit son nom. Avec l'acide picrique, il forme une combinaison qui cristallise en aiguilles rouges.

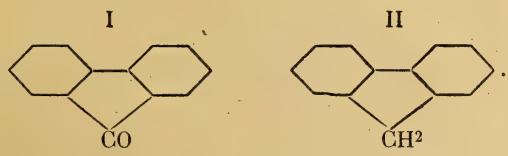
La constitution du fluorène résulte des faits suivants : par oxydation, on obtient la *diphénylènecétone* (fluorénone), à laquelle il faut donner la formule $\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!CO$, puisqu'on peut la préparer par distillation du diphénate de chaux :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4.CO \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown COO \end{matrix}\right\} Ca.$$

L'acide diphénique, de son côté, peut se préparer par transposition benzidique de l'acide m-hydrazobenzoïque, suivie de l'élimination du groupe amino :



Il en résulte en même temps que le groupe carbonyle de la diphénylènecétone se trouve en position ortho par rapport à la liaison des deux noyaux benzéniques; il s'ensuit pour la fluorénone la structure I, pour le fluorène la formule II :



En outre, cette formule se trouve confirmée par le fait que, par oxydation plus énergique, le fluorène ne donne que de l'acide phtalique. L'hydrogène de son groupe CH^2 est remplaçable par du potassium.

Par oxydation du fluorène au moyen de l'oxyde de plomb, à 310-360°, on obtient du *dibiphénylènéthène* (point de fusion 188°) :

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>\!C = C\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix},$$

qui est d'un rouge intense; voir § **271**.

Triphénylméthane.

361. Le triphénylméthane prend naissance par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure de benzylidène, $C^6H^5.CHCl^2$, et de benzène, ou encore par l'action d'un déshydratant (chlorure de zinc) sur un mélange de benzène et de benzaldéhyde ou au moyen du chloroforme, du benzène et de $AlCl^3$. Il forme des paillettes incolores, brillantes, fondant à 93°. Point d'ébullition 359°.

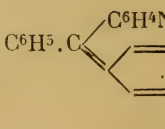
Un grand nombre de colorants très importants, les *rosanilines*, dérivent de cet hydrocarbure.

Pour les préparer, on ne part pas du triphénylméthane lui-même, mais de composés plus simples, qui se transforment, par condensation ou oxydation, en dérivés du triphénylméthane. La formation du colorant passe, dans ces conditions, par trois phases, ainsi que le montre l'exemple suivant, la formation du *vert malachite*.

Lorsqu'on chauffe de la benzaldéhyde avec de la diméthylaniline et du chlorure de zinc, il se forme du *tétraméthyldiaminotriphénylméthane* :

$$C^6H^5C\left\{\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \longleftrightarrow N(CH^3)^2 \\ \longleftrightarrow N(CH^3)^2 \end{matrix} = H^2O + C^6H^5C\left\langle\begin{matrix} H \\ C^6H^4.N(CH^3)^2 \\ C^6H^4.N(CH^3)^2 \end{matrix}\right. .$$

Ce composé porte aussi le nom de *vert leucomalachite*. L'atome de carbone méthanique du triphénylméthane est donc fourni, dans ce cas, par l'atome de carbone du groupe aldéhydique. Par oxydation (au moyen de PbO^2 en solution sulfurique), on obtient du triphénylcarbinol, $\begin{matrix} C^6H^5C:[C^6H^4N(CH^3)^2]^2 \\ | \\ OH \end{matrix}$; il forme, comme le leucodérivé dont il dérive, des cristaux incolores. En tant que base aminée, il est susceptible de donner des sels ; il se dissout, en effet, dans les acides, et il se forme, dans ces conditions, des sels incolores de la base aminée. Mais, si l'on chauffe la solution, il y a départ d'eau et on obtient la matière colorante d'un vert intense, appelée *vert malachite* que l'on rencontre dans le commerce à l'état de chlorure double de zinc ou à l'état d'oxalate. Ce départ d'eau peut s'expliquer de différentes manières; généralement, on admet qu'il a lieu d'après le schéma suivant :

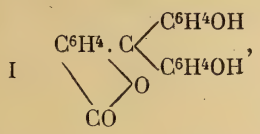
$$C^6H^5.C\left\langle\begin{matrix} C^6H^4.N(CH^3)^2HCl \\ C^6H^4.N(CH^3)^2 \end{matrix}\right. \left|\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}\right| Cl - H^2O = C^6H^5.C\left\langle\begin{matrix} C^6H^4N(CH^3)^3HCl \\ \text{  } \end{matrix}\right. = N(CH^3)^2 . \\ | \\ Cl$$

D'après cette manière de voir, on a affaire à une réaction analogue à

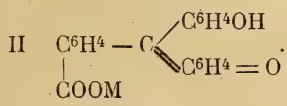
celle de la formation de la quinone à partir de l'hydroquinone, réaction dans laquelle l'hydroquinone incolore se transforme en quinone, qui est d'un jaune intense.

Cette transformation en une forme « quinonique » sert encore dans un grand nombre d'autres cas à expliquer la formation des substances colorées; ainsi, dans la transformation de la phénolphtaléine incolore (**338**) en ses combinaisons métalliques rouges.

Cet indicateur est, sous sa forme incolore, une lactone (I) :



Il est fort probable que, lors de la formation des sels fortement colorés de la phénolphtaléine, la lactone incolore I est également transformée dans la forme quinonique II :



Si l'on met la phénolphtaléine en liberté au moyen des acides, elle repasse à l'état de lactone ; or, cette transformation se produit instantanément.

Le groupe quinonique : $C^6H^4 : O$ possède, d'ailleurs, des propriétés fortement chromophores.

Toutefois, la coloration extrêmement intense des rosanilines n'est pas attribuée seulement à la présence d'un groupe quinonique, mais plutôt à la coexistence dans une molécule de ce groupe avec des noyaux benzéniques intacts. On rencontre un phénomène analogue dans la quinhydrone (**328**). L'hydroquinone est incolore, la quinone jaune; or, la substance mentionnée, formée d'une molécule des deux, est d'une coloration intense et très foncée.

On a démontré, d'ailleurs, que la coloration ne provenait pas toujours d'une transposition quinonique; les sels du trianisylcarbinol, $(CH^3O.C^6H^4)^3.COH$, avec des acides qui possèdent une coloration intense, ainsi que les sels colorés d'autres composés de ce genre, ne sont sûrement *pas* de nature quinonique ; il faut, probablement, chercher la raison de cette coloration dans des changements qui se produiraient dans leurs molécules, changements qu'il n'est pas possible de définir jusqu'à présent. On a donné à ce phénomène le nom d'*halochromie*.

Voici donc les trois phases que l'on peut distinguer dans la formation de la matière colorante :

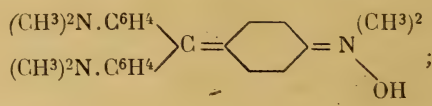
I. Formation de la *leucobase*, c'est-à-dire d'un dérivé de $H.C(C^6H^4.NH^2)^3$;

II. Formation de la *base colorante*, c'est-à-dire d'un dérivé de $HO.C(C^6H^4NH^2)^3$;

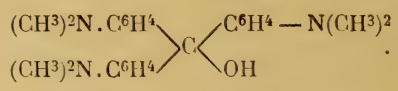
III. Formation de la *matière colorante* proprement dite, c'est-à-dire d'un dérivé de $C\begin{cases}(C^6H^4NH^2HX)^2\\C^6H^4{=}NH^2X\end{cases}$.

Par réduction, on peut retransformer les matières colorantes en leucobases. Cette réduction demande deux atomes d'hydrogène.

Dans le *violet cristallisé* (hexaméthyltriaminotriphénylméthane), il y a une propriété qui se manifeste très nettement, propriété qui a aussi été observée à d'autres substances basiques. Lorsqu'on ajoute un équivalent d'alcali à la solution du sel de cette base (avec 1 équivalent d'acide), la liqueur est colorée au début, présente une réaction fortement alcaline et conduit le courant ; mais, peu à peu, elle se décolore, finit par ne plus être alcaline et sa conductibilité électrique est tombée à celle du sel alcalin formé. La liqueur contient alors la base colorante. Cette transformation est tout à fait analogue à celle des acides, qui se changent en pseudoacides. Aussi peut-on considérer la base colorante comme *pseudobase*. Aussitôt après addition de la quantité équivalente de NaOH au violet cristallisé, on a, dans la solution, la vraie base :

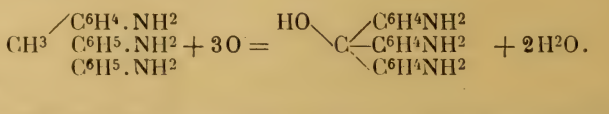


or, cette base se transforme (à 25°) en quelques heures, en base colorante (pseudobase) :



Le spectre d'absorption de la solution saline avant et après addition de la lessive de soude indique également une transformation en une autre forme. Une fois la conductibilité disparue, les bandes d'absorption sont autrement disposées que pour le sel.

Pour préparer la *pararosaniline*, on soumet un mélange de p-toluidine (1 mol.) et d'aniline (2 mol.) à l'oxydation au moyen du nitrobenzène. Le méthyle de la toluidine fournit, dans ce cas, l' « atome de carbone méthanique » du triphénylméthane :



La base colorante donne avec les acides une matière colorante rouge. Par réduction au moyen de la poudre de zinc et de l'acide chlorhydrique, elle se transforme en *paraleucaniline*, $HC(C^6H^4NH^2)^3$; c'est une base incolore, cristallisée, fondant à 148° ; elle se retransforme, par oxydation,

en base colorante. La constitution de la paraleucaniline se manifeste, lorsqu'on élimine les groupes amino au moyen de la réaction diazoïque; dans ces conditions, il se forme du triphénylméthane. Inversement, on peut arriver à la paraleucaniline, en nitrant le triphénylméthane et réduisant ensuite le dérivé trinitré formé. Par oxydation de la paraleucaniline, on obtient du triamidotriphénylcarbinol, qui perd de l'eau sous l'action des acides (comme le vert malachite) et donne la base colorante :

$$\begin{array}{l} C\begin{cases} C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4NH^2HCl \end{cases} \\ OH \end{array} - H^2O = C\begin{cases} C^6NH^4NH^2 \\ C^6NH^4NH^2 \\ C^6NH^4 = NH^2Cl \end{cases}.$$

Une autre matière colorante du triphénylméthane, qui est très importante, est la *rosaniline;* elle prend naissance d'une manière absolument analogue, par oxydation d'un mélange de quantités moléculaires d'aniline, d'o-toluidine et de p-toluidine; c'est la p-toluidine qui fournit l'atome de carbone méthanique dans ce cas :

$$\underset{\text{p-toluidine}}{H^2N.C^6H^4.CH^3} + \underset{\text{o-toluidine}}{C^6H^4(CH^3)NH^2} + C^6H^5.NH^2 + 3O = HO.C\begin{cases} C^6H^3\begin{cases} CH^3 \\ NH^2 \end{cases} \\ C^6H^4NH^2 \\ C^6H^4NH^2 \end{cases} + H^2O.$$

Comme oxydant, on emploie principalement le nitrobenzène. Le chlorhydrate de la rosaniline à *un* équivalent d'acide est la *fuchsine*, qui forme, à l'état solide, de superbes cristaux verts à reflets métalliques, mais qui se dissout dans l'eau avec une coloration rouge intense.

La coloration des solutions de fuchsine est due au cation monovalent ($C^{19}H^{18}N^3$) ; car une pareille solution est presque complètement ionisée, sa conductibilité moléculaire n'augmentant que fort peu avec la dilution. De plus, les solutions de tous les sels de fuchsine (chlorure, bromure, sulfate, etc.) présentent, pour une même dilution moléculaire, le même spectre d'absorption, ce qui indique bien la présence d'un facteur commun (cation).

Dans une grande quantité d'acide chlorhydrique, la fuchsine donne une solution presque incolore, car les sels de la rosaniline à trois équivalents d'acide sont colorés en jaune; le cation monovalent rouge s'est changé en cation trivalent jaune. Or, ces sels sont facilement hydrolysés; car, lorsqu'on verse cette solution chlorhydrique dans de l'eau, la coloration rouge réapparaît.

On connaît beaucoup de dérivés de la pararosaniline et de la rosaniline, dans lesquels les atomes d'hydrogène des groupes amino sont substitués par de l'alcoyle. Tous sont des matières colorantes. Plus ils contiennent de

groupes méthyles, plus leur coloration violette est prononcée (**331**). La pentaméthylpararosaniline se rencontre dans le commerce sous le nom de *violet méthyle*. Lorsque dans chaque groupe amino de la rosaniline il y a un atome d'hydrogène remplacé par du phényle, on obtient une belle matière colorante bleue, le *bleu d'aniline*.

On prépare le violet méthyle par oxydation de la diméthylaniline au moyen du chlorate de potassium et du chlorure cuivrique, réaction dans laquelle l'un des groupes méthyles fournit l'atome de carbone méthanique.

Le bleu d'aniline (chlorure de triphénylrosaniline) se prépare en chauffant la rosaniline avec de l'aniline et un acide faible (par exemple de l'acide benzoïque). Les groupes amino de la rosaniline sont substitués, dans ces conditions, par des groupes anilido, alors que l'ammoniaque mis en liberté est fixé par l'acide. Cette réaction est tout à fait analogue à la formation de la diphénylamine au moyen du chlorhydrate d'aniline et de l'aniline (**288**).

362. On connaît aussi des matières colorantes qui dérivent des combinaisons *hydroxylées* du triphénylméthane ; toutefois, elles ont moins d'importance, parce qu'elles sont plus difficiles à fixer. En diazotant la rosaniline, par exemple, on peut préparer l'*acide rosolique*, $C\begin{cases} C^6H^3 < \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix} \\ C^6H^4OH \\ C^6H^4 = O \end{cases}$.

Le vert malachite, ainsi que les colorants à base de pararosaniline et de rosaniline, teignent la laine et la soie directement, le coton seulement après mordançage.

D'autres matières colorantes, qui sont en rapport avec le triphénylméthane, sont les phtaléines, dont il a déjà été question (**338**).

Triphénylméthyle et autres composés à liaisons libres.

On a étudié l'action du zinc ou du cuivre finement divisé sur une solution de triphénylchlorométhane dans le benzène ; il se forme $ZnCl^2(CuCl^2)$ et la solution contient un composé qui peut être précipité par l'acétone ou l'éther éthylformique.

Il se précipite ainsi un composé ayant la formule empirique $C^{19}H^{15}$ qui possède une capacité d'addition très marquée. A l'air il fixe rapidement de l'oxygène et se transforme en un peroxyde $(C^6H^5)^3CO\text{-}OC(C^6H^5)^3$. Une solution iodée se décolore instantanément avec formation d'iodure de triphénylméthyle. Avec l'éther il donne une combinaison cristallisée répondant à la composition $2(C^6H^5)^3C + (C^2H^5)^2O$, dans laquelle l'atome d'oxygène peut être considéré comme tétravalent. Il se combine également

avec un grand nombre d'autres composés en donnant des produits d'addition; de même avec le sodium, avec lequel il donne naissance à $(C^6H^5)^3CNa$; car l'iodure de méthyle transforme ce dernier en triphényléthane $(C^6H^5)^3C.CH^3$.

Gomberg qui a découvert l'hydrocarbure ci-dessus nommé l'a considéré comme du triphénylméthyle $(C^6H^5)^3C-$, c'est-à-dire comme une substance possédant un atome de carbone trivalent ou une liaison libre.

L'étude plus approfondie de ce composé a démontré qu'il existait sous deux formes, l'une incolore et l'autre jaune. Lorsqu'on dissout l'hydrocarbure incolore à l'état solide, il se transforme partiellement en isomère jaune et seul ce dernier se prête bien aux réactions; les deux formes se mettent en équilibre dans la solution, équilibre qui dépend de la température et de la nature du solvant. La détermination moléculaire par voie cryoscopique ayant donné presque la formule double, il en résulte qu'à l'état d'équilibre :

$$\underset{\text{triphénylméthyle}}{2(C^6H^5)^3C} \rightleftharpoons \underset{\text{hexaphényléthane}}{(C^6H^5)^3C.C(C^6H^5)^3}$$

on n'a que quelques °/₀ de la forme jaune.

La forme incolore constitue l'hexaphényléthane, la forme jaune le triphénylméthyle. Dans le tridiphénylméthyle $(C^6H^5.C^6H^4)^3C$, la forme monomoléculaire est prépondérante et la solution a une coloration intense (violette). Ces combinaisons sont donc analogues à N^2O^4 (incolore) et NO^2 (jaune brun), lequel est anormalement non saturé comme le triphénylméthyle.

Ces substances sont très curieuses à deux points de vue. D'abord, parce qu'on a ici des composés renfermant un atome de carbone trivalent; ensuite, parce que la liaison de carbone dans l'hexaphényléthane se rompt avec une facilité extrême, déjà lorsqu'on le dissout dans le benzène ou dans d'autres liquides. On a bien affaire ici à de l'hexaphényléthane, ainsi qu'il résulte, entre autres, de son analogie avec le pentaphényléthane qui se dédouble aussi facilement à température élevée; or, ce dernier composé est obtenu synthétiquement et a certainement la structure $(C^6H^5)^3C.CH(C^6H^5)^2$.

Une fois qu'on avait démontré, grâce à ces recherches intéressantes, l'existence de composés possédant une liaison de carbone libre, on a trouvé encore un certain nombre de composés similaires. Ainsi, par exemple, lorsqu'on fait agir du potassium sur la solution des cétones aromatiques (benzophénone) dans l'éther, cette dernière prend une coloration très intense et contient un composé $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C<^{OK}$. Cette formule ne doit pas être doublée, ainsi qu'il ressort du fait que le point d'ébullition du liquide était resté inva-

riable une fois que le potassium avait passé en solution; elle doit donc renfermer toujours le même nombre de molécules. Ces composés s'oxydent également très vite à l'air.

On a aussi préparé des composés ayant une valence d'azote libre (ou un atome d'azote divalent). Par oxydation de la diphénylamine on peut obtenir la tétraphénylhydrazine :

$$\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!NH + O + HN\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix} = H^2O + \begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!\!>\!N - N\!<\!\!\begin{matrix} C^6H^5. \\ C^6H^5 \end{matrix}$$

Ce dernier composé se dissocie, ne serait-ce qu'en faible partie, lorsqu'on le chauffe dans une solution de toluène à 90°.

Toutefois, le nitrure de diphényle $\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\!>\!N$ — libre est bien plus instable que le triphénylméthyle. Si l'on fait passer un courant de NO dans la solution à chaud, il se forme quantitativement de la diphénylnitrosamine $(C^6H^5)^2N.NO$, et avec le triphénylméthyle on obtient $(C^6H^5)^3C-N(C^6H^5)^2$.

Les composés libres R^2N- possèdent comme le triphénylméthyle une coloration intense. La solution de tétraanisylhydrazine $(CH^3O.C^6H^4)^2N-N(C^6H^4OCH^3)^2$ est presque incolore à température ordinaire; lorsqu'on la chauffe, elle devient d'un vert intense, mais perd sa couleur en se refroidissant.

Les solutions contenant la même quantité de colorant mais à un degré de concentration différent présentent la même absorption de lumière lorsque l'épaisseur de la couche liquide est inversement proportionnelle à la concentration (loi de Beer) ; car la lumière rencontre ainsi à son passage le même nombre de molécules de colorant. Or, dans le cas des substances dissociables il n'en est plus de même, parce que le degré de dissociation varie avec le degré de dilution. On possède donc ainsi un moyen pour déterminer la dissociation. En l'appliquant à la tétraanisylhydrazine, on trouva qu'une solution à 0.05 0/0 dans le benzène se dissocie 3.2 fois plus qu'une solution à 0.3 0/0.

Tandis que ce composé n'était que peu dissociable, il s'est trouvé que la tétra-(p-diméthylamino)-tétraphénylhydrazine :

$$[(H^3C)^2N.C^6H^4]^2N - NC^6H^4[N(CH^3)^2]^2$$

est une substance dont la dissociation dans une solution de nitrobenzène s'élève jusqu'à 21 0/0.

Dibenzyle.

363. Le dibenzyle se prépare par l'action du sodium sur le chlorure de benzyle :

$$C^6H^5.CH^2\boxed{Cl + Na^2 + Cl}H^2C.C^6H^5 = C^6H^5.CH^2.CH^2.C^6H^5 + 2NaCl.$$

Aussi peut-on le désigner comme *diphenyléthane symétrique*. Il fond à 52°.

Le *diphényléthylène* symétrique, $C^6H^5.CH = CH.C^6H^5$ (point de fusion 125°), découvert déjà par LAURENT, a reçu de lui le nom de *stilbène*, parce que ce composé se présente sous forme de paillettes brillantes. On peut le préparer de différentes manières; un mode de formation assez curieux consiste à chauffer une solution aqueuse de phénylnitrométhane sodé, qui, dans ces conditions, se scinde intégralement en stilbène et azotite de sodium :

$$2C^6H^5.CH : NO.ONa = C^6H^5.CH : CH.C^6H^5 + 2NO^2Na.$$

Par addition de brome et élimination de 2 HBr, le stilbène donne naissance au *tolane*, $C^6H^5.C \equiv C.C^6H^5$, qu'une réduction ménagée retransforme en stilbène.

Le p-diaminostilbène, $H^2N.C^6H^4.CH = CH.C^6H^4.NH^2$, se prépare au moyen du chlorure de p-nitrobenzyle, $ClH^2C.C^6H^4.NO^2$, sous l'action de la potasse alcoolique ; le p-dinitrostilbène d'abord formé se transforme, par réduction, en composé diamino. Il sert de point de départ pour la préparation de certaines matières colorantes.

364. On obtient des dérivés du dibenzyle par condensation de deux molécules de benzaldéhyde sous l'action du cyanure de potassium ; ainsi se forme la *benzoïne :*

$$C^6H^5.C\begin{matrix}H \rightarrow O\\ O + H\end{matrix}C.C^6H^5 = C^6H^5.CO.CHOH.C^6H^5.$$

benzoïne

Ce composé possède le caractère d'une cétone-alcool ; car il se transforme, par fixation de deux atomes d'hydrogène, en un alcool bivalent, l'*hydrobenzoïne*, $C^6H^5.CHOH.CHOH.C^6H^5$, alors que par oxydation, il se forme une dicétone, le *benzile*, $C^6H^5.CO.CO.C^6H^5$. Dans la benzoïne, on a le complexe — CHOH — CO —, qui est caractéristique pour les hydrates de carbone (**202**), et dans ce composé on retrouve, en effet, les réactions caractéristiques des sucres ; ainsi, il réduit une solution alcaline de cuivre et donne une osazone.

Le *benzile* est un corps cristallisé, jaune. En tant que dicétone, il se combine à deux molécules d'hydroxylamine en donnant une dioxime. Chauffé avec de la potasse alcoolique, le benzile fixe 1 mol. H^2O et subit une transposition intramoléculaire, qui a quelque analogie avec la formation de la pinacoline à partir de la pinacone (**153**). Il y a formation d'*acide benzilique :*

$$\begin{matrix}C^6H^5.CO.CO.C^6H^5\\ +H\quad OH\end{matrix} = \begin{matrix}C^6H^5\\ C^6H^5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH\\ COOH\end{matrix}$$

acide benzilique

Anneaux benzéniques condensés.

Nous avons déjà défini ce qu'on entend par systèmes d'anneaux condensés (**268**). C'est ainsi qu'on désigne des composés contenant plusieurs noyaux benzéniques, qui ont quelques atomes de carbone communs. Les composés de ce genre se trouvent dans les fractions du goudron de houille, bouillant à température élevée (**276**).

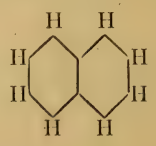
La seconde et la troisième fraction, l'huile de carbol, l'huile de créosote, contiennent, à côté des phénols, principalement de la *naphtaline*. L'huile d'anthracène contient de l'*anthracène*, du *phénanthrène* et encore quelques autres hydrocarbures. Seuls, les trois composés mentionnés ci-dessus pourront être étudiés ici.

I. Naphtaline, $C^{10}H^{8}$.

365. La naphtaline, dont Laurent (1807-1853) a déjà fait une étude remarquable, se trouve en grande quantité dans le goudron de houille et peut en être extraite facilement à l'état de pureté. Les cristaux de naphtaline bruts se déposent, par refroidissement, dans la liqueur qui passe entre 170° et 230° ; on commence par les presser pour éliminer les impuretés liquides, puis on les chauffe dans une petite quantité d'acide sulfurique concentré, ce qui a pour but de transformer les autres composés, qui s'y trouvent mélangés, en acides sulfoniques non volatils. Ensuite, on distille la naphtaline à la vapeur d'eau ou on la sublime.

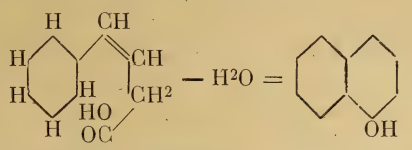
Elle cristallise en paillettes brillantes, qui fondent à 80° et bouillent à 218°. Elle est insoluble dans l'eau, mais facilement soluble dans l'alcool à chaud et dans l'éther. L'alcool froid n'en dissout que de petites quantités. Elle possède une odeur très caractéristique et est très volatile malgré son point d'ébullition élevé. La naphtaline se trouve toujours mélangée au gaz d'éclairage, dont elle augmente considérablement le pouvoir éclairant. Elle est très employée dans l'industrie des matières colorantes. Sa présence dans le goudron de houille s'explique par le fait que de nombreux composés donnent de la naphtaline, lorsqu'on fait passer leurs vapeurs dans des tubes portés au rouge. Une réaction analogue a lieu probablement dans les cornues des usines à gaz.

On a donné à la naphtaline la formule de constitution suivante (**345**) :



Cette formule est confirmée par plusieurs synthèses.

Ainsi, on obtient un dérivé hydroxylé de la naphtaline (l'α-naphtol), lorsqu'on chauffe l'acide phénylisocrotonique :



acide phénylisocrotonique α-naphtol

La naphtaline possède tout à fait le caractère d'un hydrocarbure aromatique. Ainsi, traitée par l'acide azotique, elle donne un dérivé nitré ; par l'acide sulfurique, un acide sulfonique ; ses dérivés hydroxylés possèdent le caractère phénolique ; les dérivés aminés peuvent être diazotés, etc.

On n'a pu trouver pour la naphtaline, pas plus que pour le benzène, une formule de constitution qui puisse satisfaire sous tous les rapports. Il y a, cependant, bien des faits qui parlent en faveur d'une formule telle que la suivante :

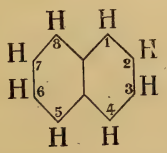
;

elle est analogue à la formule benzénique de Kékulé ; toutefois, une pareille formule présente des difficultés au point de vue stéréochimique.

La question de la constitution interne du benzène et de la naphtaline, ainsi que celle d'autres systèmes d'anneaux condensés, n'a, d'ailleurs, aucun intérêt pratique ; car toutes les isoméries s'expliquent par le schéma simplifié, indiqué ci-dessous, schéma dans lequel la constitution interne n'entre pas en ligne de compte.

366 Le *nombre des produits de substitution isomères* est nécessairement bien plus grand pour la naphtaline que pour le benzène. Leur nombre correspond absolument à celui auquel on doit s'attendre d'après la formule indiquée, ce qui contribue à corroborer cette formule.

Dans le cas d'une constitution de ce genre :



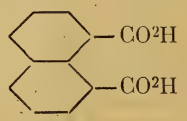
,

deux dérivés monosubstitués sont possibles. La substitution peut avoir lieu soit à un atome de carbone qui est directement fixé à l'un des deux atomes

de carbone communs (1, 4, 5 ou 8), ou aux autres qui sont aussi équivalents entre eux. On connaît, en effet, deux séries de dérivés monosubstitués isomères que l'on désigne comme dérivés α, quand c'est l'hydrogène, 1, 4, 5 ou 8 qui est substitué ; comme dérivés β, quand l'hydrogène 2, 3, 6 ou 7 est remplacé.

Le nombre des *dérivés bisubstitués* est très grand. On conçoit facilement que, dans le cas de deux substituants égaux, il y ait 10 dérivés bisubstitués possibles, dans le cas de deux substituants différents 14 dérivés ; tous ces dérivés ont réellement été obtenus.

Le nombre des isomères devient naturellement bien plus grand dans le cas de trois substituants égaux et encore plus dans le cas de trois substituants différents. Maintenant, on désigne généralement la place des substituants par le numérotage des atomes de carbone, indiqué dans le schéma ci-dessus. Lorsque les positions 1,8 et 4,5 sont substituées, on parle aussi de *position péri ;* celle-ci présente, sous bien des rapports, de l'analogie avec la position ortho. Ainsi, l'*acide périnaphtalinedicarbonique :*



est susceptible de donner un anhydride comme l'acide orthophtalique.

367. Le grand nombre d'isomères possibles pour les dérivés de la naphtaline rend, dans beaucoup de cas, la détermination des positions très difficultueuse ; on connaît un grand nombre de dérivés, dans lesquels la position des substituants est encore douteuse. En général, la même règle que pour les dérivés benzéniques s'applique à la détermination des positions dans la série de la naphtaline : on ramène les composés, dont la position des substituants est inconnue, à l'état de composés dans lesquels elle est connue.

Une autre méthode très importante pour déterminer les positions consiste, dans ce cas, dans l'oxydation, qui permet non seulement d'établir si les substituants se trouvent dans le même noyau ou dans des noyaux différents, mais qui rend compte aussi de la position qu'ils occupent l'un par rapport à l'autre. Supposons, par exemple, qu'on veuille déterminer la position du groupe nitro dans une naphtaline dinitrée. Lorsqu'un pareil composé donne, par oxydation, de l'acide phtalique, on sait que les deux groupes nitro se trouvaient dans un même noyau, à savoir dans celui qui a été oxydé. Lorsqu'il se forme de l'acide dinitrophtalique, les deux groupes nitro se trouvent également dans le même noyau. La détermination des

positions dans cet acide dinitrophtalique donnera alors aussi des indications sur la position des groupes nitro dans la naphtaline. Si, enfin, le produit d'oxydation est un acide mononitrophtalique, alors chaque noyau contient un groupe nitro et la place d'un des groupes nitro peut être déterminée par l'examen de cet acide nitrophtalique.

Produits de substitution.

368. Les homologues de la naphtaline (les dérivés méthylés, éthylés, etc.) ont peu d'importance ; on peut les préparer soit par la méthode de Fittig, soit par celle de Friedel et Crafts (**277**, 1 et 2). L'α-*méthylnaphtaline* est un liquide bouillant à 240-242°, la β-*méthylnaphtaline* est solide et fond à 32°. Par oxydation, elles fournissent de l'acide α- et β-*naphtoïque*, qui correspondent à l'acide benzoïque et donnent de la naphtaline lorsqu'on les distille sur la chaux.

Par l'action du chlore ou du brome sur la naphtaline bouillante, on obtient la naphtaline α-chlorée ou -bromée, dont l'halogène est un peu plus mobile que dans les dérivés benzéniques correspondants ; toutefois, elles aussi ne subissent aucun changement lorsqu'on les fait bouillir avec les alcalis. On peut en dire autant des dérivés β correspondants, qui ne prennent pas naissance par l'action directe de l'halogène sur la naphtaline, mais se préparent en partant d'autres dérivés β (dérivés aminés, sulfoniques), par les méthodes indiquées pour le benzène.

369. Le produit de l'action de l'acide azotique concentré sur la naphtaline, l'α-*nitronaphtaline*, a une grande importance au point de vue de la détermination des positions dans les dérivés de la naphtaline. Par réduction, elle se transforme en naphtylamine, qui, à son tour, peut être transformée, par diazotation, dans le même naphtol que l'on obtient en partant de l'acide phénylisocrotonique (**365**) ; ce doit donc être un dérivé α.

Connaissant la position du groupe nitro dans cette nitronaphtaline, on possède la détermination de positions d'un grand nombre d'autres dérivés monosubstitués ; car, en dehors de l'hydroxyle, un grand nombre d'autres atomes ou groupes peuvent prendre la place du groupe nitro. Tous ces corps appartiennent à la série α ; les isomères doivent être, par conséquent, des dérivés β.

L'α-nitronaphtaline est une substance jaune, cristallisée, qui fond à 61° ; le dérivé isomère β est également coloré en jaune et fond à 79°.

370. Les deux *acides monosulfoniques* isomères prennent naissance, lorsqu'on chauffe la naphtaline avec de l'acide sulfurique concentré ; tous

deux sont cristallisés. Si l'on ne chauffe qu'à 80°, on obtient principalement le dérivé α ; mais, si l'on élève la température à 160°, l'acide β se forme comme produit essentiel ; car le dérivé α se transforme, à cette température, en acide β. Inversement, lorsqu'on chauffe avec de l'acide sulfurique, l'acide β se transforme partiellement en acide α.

Par fusion à la potasse, les acides sulfoniques donnent naissance aux *naphtols*, $C^{10}H^7OH$, qui présentent une grande analogie avec le phénol. On les rencontre aussi dans le goudron de houille. L'α-*naphtol* fond à 95° et bout à 282° ; le β-*naphtol* fond à 122° et bout à 288°. Dans les naphtols, le groupe hydroxyle est plus facilement remplaçable que dans les phénols. Ils sont solubles dans les alcalis. Une solution aqueuse d'α-naphtol donne avec le chlorure ferrique un précipité violet, floconneux ; le β-naphtol, par contre, une coloration verte et une précipitation de β-*dinaphtol*, $HO.C^{10}H^6.C^{10}H^6.OH$. Le précipité violet que donne l'α-naphtol est probablement un dérivé ferrique de l'α-*dinaphtol*.

371. L'α- et la β-*naphtylamine*, $C^{10}H^7NH^2$, peuvent être préparées par réduction du dérivé nitré correspondant, mais, généralement, on les prépare en chauffant l'α ou le β-naphtol avec du chlorure de zinc ammoniacal ou du chlorure de calcium ammoniacal. L'α-naphtylamine s'obtient aussi en chauffant la naphtaline avec de l'amide sodée, NH^2Na, à une température supérieure à 200° ; il y a dégagement d'hydrogène dans cette réaction. L'α-naphtylamine est solide, fond à 50° et possède une odeur fécale ; la β-naphtylamine, par contre, fond à 112° et est presque inodore. Les deux isomères se distinguent, en outre, par le fait que les sels du dérivé α donnent, avec le chlorure ferrique ou d'autres oxydants, un précipité bleu, tandis que les sels des dérivés β ne réagissent pas avec ces composés.

Les naphtylamines ont un emploi très répandu dans l'industrie des matières colorantes. Elles servent dans la préparation de matières colorantes très importantes, principalement du *rouge Congo* et de la *benzopurpurine*, qui teignent le coton non mordancé et, par conséquent, font partie des « matières colorantes substantives ». Les acides font virer la couleur du rouge Congo au bleu ; il n'est donc pas lavable.

Le *rouge Congo* prend naissance par l'action de l'acide naphtylaminesulfonique sur la benzidine diazotée. C'est le sel de sodium de cet acide, qui constitue la matière colorante :

$$\underset{\text{benzidine}}{H^2N.C^6H^4.C^6H^4.NH^2} \longrightarrow \underset{\text{chlorure diazoïque de la benzidine}}{ClN^2.C^6H^4 - C^6H^4.N^2Cl} +$$

$$\underset{\text{acide naphtylaminesulfonique}}{2\,C^{10}H^6\left\langle\begin{matrix}SO^3H\\NH^2\end{matrix}\right.} \longrightarrow \underset{\text{rouge Congo}}{\left.\begin{matrix}NaO^3S\\H^2N\end{matrix}\right\rangle C^{10}H^5N : N.C^6H^4.C^6H^4.N : N.C^{10}H^5\left\langle\begin{matrix}SO^3Na\\NH^2\end{matrix}\right.}$$

L'acide lui-même possède une coloration bleue. Les benzopurpurines ne diffèrent du rouge Congo que par le fait que chacun des deux noyaux benzéniques du radical benzidique contient un groupe méthyle.

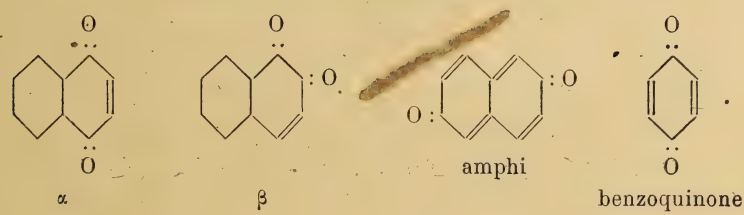
372. Il y a encore quelques autres dérivés de la naphtaline, qui contiennent plusieurs substituants et qui méritent d'être mentionnés ici.

Le *dinitro-α-naphtol* s'obtient par l'action de l'acide azotique sur l'acide α-naphtol-mono- ou disulfonique ; il y a substitution des groupes sulfoniques par les groupes nitro. Le sel de sodium porte le nom de *jaune de Martius;* il teint la laine et la soie directement en jaune doré. En nitrant l'acide α-naphtoltrisulfonique, on obtient de l'acide dinitronaphtolsulfonique, dont le sel de potassium constitue le *jaune de naphtaline* du commerce ; il est plus stable à la lumière que le jaune de Martius.

L'*acide naphtionique* ou *acide naphtylaminesulfonique* 1 : 4, $C^{10}H^6 < \begin{matrix} NH^2 \\ SO^3H \end{matrix}$, est un des dérivés de la naphtaline les plus anciennement connus.

Il est cristallisé et peu soluble dans l'eau. On l'obtient en sulfurant l'α-naphtylamine. Il se prépare industriellement dans la fabrication du rouge Congo et d'autres matières colorantes. Les solutions salines possèdent une fluorescence d'un rouge-bleu intense.

On connaît trois quinones de la naphtaline :



L'*α-naphtoquinone*, $C^{10}H^6O^2$, prend naissance par oxydation d'un grand nombre de dérivés α de la naphtaline ou de dérivés bisubstitués (1,4). Mais, généralement, on la prépare par oxydation de la naphtaline elle-même au moyen d'une solution bouillante d'acide chromique dans l'acide acétique ; on ne connaît pas de mode de formation analogue pour le benzène. Elle cristallise dans l'alcool en aiguilles d'un jaune intense, fondant à 125°. Par oxydation, elle fournit de l'acide phtalique, ce qui prouve que les deux atomes d'oxygène sont fixés au *même* noyau. De plus, elle réagit avec l'hydroxylamine en donnant une oxime. Connaissant la formule de constitution de l'α-naphtoquinone, on peut établir la constitution d'autres dérivés bisubstitués. Car, si dans un pareil composé l'élimination des substituants par oxydation conduit à cette quinone, cela prouve qu'on a affaire à un dérivé 1,4,

La β-*naphtoquinone*, $C^{10}H^6O^2$, prend naissance par oxydation de l'amino-naphtol (1,2).

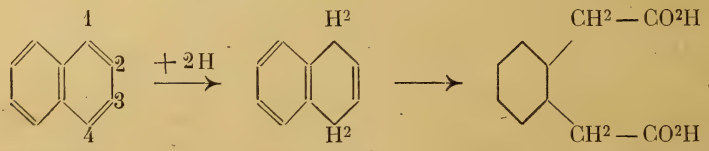
L'amphinaphtoquinone ou naphtoquinone 2,6 prend naissance par oxydation de la dioxynaphtaline correspondante au moyen du peroxyde de plomb en solution benzénique.

Parmi ces naphtoquinones, seul l'isomère amphi possède tout à fait la même disposition des deux groupes CO vis-à-vis des doubles liaisons que la benzoquinone (voir les formules); il présente, aussi au point de vue chimique, les plus grandes analogies avec cette dernière. Tous deux oxydent instantanément une solution étendue et froide d'acide iodhydrique, ils bleuissent le ferrocyanure ferreux, $Fe^2(FeCy^6)$, oxydent l'acide sulfureux, etc.

L'α-naphtoquinone ne présente pas ces propriétés, mais son odeur et sa volatilité rappellent celles de la benzoquinone. La β-naphtoquinone n'oxyde non plus une solution étendue d'acide iodhydrique, mais elle bleuit $(FeCy^6)Fe^2$ et oxyde l'acide sulfureux. Toutefois, comme le dérivé amphi, elle n'est pas volatile; elle est donc inodore. Toutes les trois naphtoquinones sont rouges.

Produits d'addition de la naphtaline.

373. On connaît tous les degrés d'hydrogénation de la naphtaline, depuis la *dihydronaphtaline*, $C^{10}H^{10}$, jusqu'à la *dodécahydronaphtaline*, $C^{10}H^{20}$; il y a chaque fois augmentation de deux atomes d'hydrogène. Le premier de ces composés s'obtient en traitant la naphtaline par le sodium et l'alcool. Par oxydation, il donne de l'acide o-phénylènediacétique, ce qui s'explique par la formule de constitution suivante :



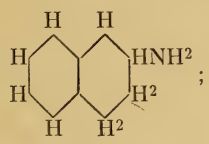
naphtaline dihydronaphtaline acide o-phénylène-diacétique

L'hydrogène s'est donc fixé aux doubles liaisons conjuguées (**132**) en position 1 et 4, d'après la théorie de Thiele.

Parmi les dérivés hydrogénés de la naphtaline substituée, ce sont les tétrahydronaphtylamines qui sont les mieux connues; on a pu établir que l'addition d'hydrogène n'avait lieu qu'à un seul noyau. Ceci résulte, entre autres, de leur oxydation.

Lorsqu'on réduit la β-naphtylamine dans l'alcool amylique bouillant au

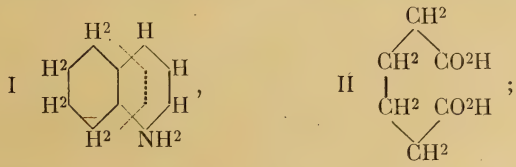
moyen du sodium, on obtient un *tétrahydro-dérivé*, $C^{10}H^{11}NH^2$, qui se comporte presque tout à fait comme une amine aliphatique : il est fortement alcalin et ne donne pas de composés diazoïques. Les quatre atomes d'hydrogène sont entrés dans le noyau benzénique qui contient le groupe amino :



car, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, on obtient de l'acide hydrocinnamique o-carboxylé, $C^6H^4 < \begin{matrix} CH^2.CH^2.CO^2H \\ CO^2H \end{matrix}$ dont la formation s'accorde bien avec la formule de constitution indiquée, à condition que l'oxydation s'attaque à l'atome de carbone fixé à NH^2.

Une autre preuve que les quatre atomes H sont fixés au même noyau benzénique, consiste dans le fait que le tétrahydrodérivé ne fixe pas de brome. S'il était entré deux atomes d'hydrogène dans chaque noyau, il se serait formé un corps à doubles liaisons, qui devrait momentanément fixer du brome. Le tétrahydrodérivé en question peut donc être considéré comme du benzène qui contient une chaîne latérale saturée, $-CH^2=CH^2-CH(NH^2)-CH^2-$, fixée à deux atomes de carbone ortho.

L'α-naphtylamine est également réductible par l'alcool amylique et le sodium. Le *composé tétrahydrogéné* ainsi formé est, cependant, tout à fait différent du précédent ; car il a conservé toutes les propriétés caractéristiques des amines aromatiques ; il est diazotable et ne possède pas d'odeur ammoniacale. La constitution de ce composé est représentée par la formule I :



car le fait qu'il ne fixe pas plus de brome que le tétrahydrodérivé prouve que les atomes d'hydrogène sont entrés de nouveau tous les quatre dans le même noyau, et cette fois-ci dans celui qui ne contient pas le groupe amino. Ceci se trouve confirmé, d'abord par le fait que le produit de réduction a conservé entièrement le caractère d'une amine aromatique, deuxièmement par le fait que, par oxydation au moyen du permanganate de potassium, l'anneau contenant NH^2 est rompu par oxydation, avec formation d'*acide adipique* (II).

La *tétrahydro-α-naphtylamine* doit donc être considérée comme de l'aniline, dans laquelle une chaîne latérale saturée

$$-CH^2-CH^2-CH^2-CH^2-$$

est fixée par ses deux extrémités à des atomes de carbone ortho.

La réfraction moléculaire de la benzylamine est 34.12, calculée 34.30; pour l'aniline ces valeurs sont 30.27 et 29.72, ce qui indique que la réfraction de la benzylamine est normale, celle de l'aniline, par contre, présente une exaltation de 0.55. Il en est absolument de même pour les deux tétrahydronaphtylamines. La valeur calculée de leur réfraction moléculaire est pour les deux 45.80; pour le dérivé α (avec groupe aromatique NH^2) on a trouvé 46.66, pour le dérivé β (avec groupe aliphatique NH^2) 45.88. Il n'y a donc également qu'une exaltation pour l'amine aromatique.

II. Anthracène, $C^{14}H^{10}$.

374. L'anthracène est contenu en petite quantité dans le goudron de houille ; les indications relatives à la quantité varient entre 0.25 et 0.45 0/0. C'est le point de départ pour la préparation d'une matière colorante très importante, l'alizarine.

L'anthracène est extrait de l'huile d'anthracène (**276**), qui fournit, lorsqu'on pousse le fractionnement plus loin, l'*anthracène purifié ou anthracène à* 50 0/0 ; on mélange ce dernier avec un tiers de son poids de potasse et distille dans des cornues en fer. De cette façon, on élimine aussi en même temps que d'autres impuretés, le *carbazol*, $\begin{matrix}C^6H^4\\|\\C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!NH$, qui se trouve en quantité considérable dans l'anthracène brut ; il est transformé en un dérivé potassique non volatil, $(C^6H^4)^2NK$. Le distillatum consiste presque entièrement en anthracène et en phénanthrène, qui peuvent être séparés au moyen du toluène. Pour terminer, l'anthracène est complètement purifié par cristallisations répétées dans le benzène.

Ils cristallise en feuillets incolores, d'un blanc éclatant, doués d'une belle fluorescence violette. Il fond à 213° et bout à 360°. L'anthracène est facilement soluble dans le benzène bouillant, difficilement dans l'alcool et l'éther. Avec l'acide picrique, il donne le composé $C^{14}H^{10}.C^6H^2(NO^2)^3OH$ qui fond à 138°.

Si l'on expose l'anthracène à la lumière, il se transforme en dianthracène, qui se dépolymérise de nouveau dans l'obscurité en donnant de l'anthracène :

$$2\,C^{14}H^{10} \underset{\text{obscurité}}{\overset{\text{lumière}}{\rightleftharpoons}} C^{28}H^{20}.$$

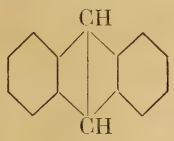
On se trouve, ici, en présence du cas très rare d'une réaction photochimique réversible.

On connaît différents modes de formation de l'anthracène, qui permettent de se rendre compte de sa structure. Une synthèse très intéressante à ce point de vue consiste à chauffer du benzène avec de l'éthane tétrabromé et du chlorure d'aluminium :

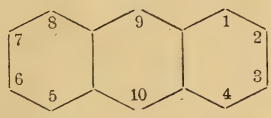
$$C^6H^6 + \begin{matrix} Br.CHBr \\ | \\ Br.CHBr \end{matrix} + C^6H^6 = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C^6H^4 + 4\,HBr.$$

anthracène

Cette synthèse montre que l'anthracène est constitué par deux noyaux benzéniques qui sont reliés par le groupe C^2H^2. Ce groupe se porte dans les deux noyaux benzéniques sur des positions ortho (voir la démonstration au § **376**), de sorte que la constitution de l'anthracène doit être représentée par le schéma suivant :



anthracène



D'après cette formule de constitution, le nombre des dérivés isomériques de l'anthracène, théoriquement possibles, est très grand. Il y a déjà trois dérivés monosubstitués possibles. Avec le numérotage des atomes de carbone indiqué ci-dessus, les substituants sont : 1 = 4 = 5 = 8 ; 2 = 3 = 6 = 7 et 9 = 10. Le nombre des dérivés bisubstitués contenant des groupes égaux atteint déjà 15, etc.

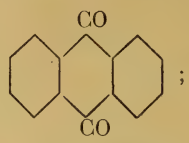
Dans ce nombre immense d'isomères théoriquement possibles, on n'en a préparé que relativement peu ; néanmoins, le nombre des dérivés anthracéniques connus est très grand.

La détermination des positions s'effectue de la même manière que dans la naphtaline ; ici aussi, l'étude des produits d'oxydation joue un grand rôle.

Produits de substitution.

375. Le dérivé anthracénique le plus important est l'*anthraquinone*, $C^{14}H^8O^2$, qui prend naissance par oxydation de l'anthracène au moyen de l'acide azotique, de l'acide chromique, etc. Elle se forme si facilement que,

sous l'action de l'acide azotique, l'anthracène n'est pas nitré, mais oxydé directement en anthraquinone. Sa formule de constitution est la suivante :



anthraquinone

ceci résulte des faits suivants :

L'anthraquinone prend naissance en partant de l'anhydride phtalique et du benzène, sous l'action de déshydratants, tels que le chlorure d'aluminium :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle \boxed{O + H^2}\, C^6H^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + H^2O.$$

La réaction se passe en deux phases ; il se forme d'abord de l'acide o-benzoylbenzoïque, $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.C^6H^5\\COOH\end{matrix}\right.$, qui se transforme ensuite, par perte d'eau, en anthraquinone :

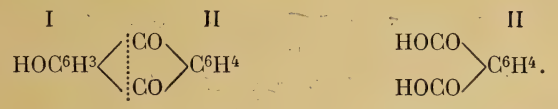
$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO^2H\end{matrix}\right. C^6H^5 - H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^4.$$

376. On peut démontrer de la façon suivante que le groupe central dans l'anthraquinone, et par conséquent aussi dans l'anthracène, se trouve dans les *deux* noyaux benzéniques en position ortho. La démonstration est basée sur le même principe que dans le cas de la naphtaline : on caractérise l'un des noyaux benzéniques en y introduisant un substituant, afin d'avoir un moyen de reconnaître lequel des deux noyaux disparaît par oxydation.

Par l'action du benzène et du chlorure d'aluminium, l'anhydride de l'acide phtalique bromé fournit, de même que l'anhydride phtalique lui-même, un acide benzoylbenzoïque bromé, qui se transforme, par perte d'eau, en anthraquinone bromée :

$$\underset{\text{anhydride phtalique bromé}}{BrC^6H^3\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O} \longrightarrow \underset{\text{acide benzoylbenzoïque bromé}}{BrC^6H^3\left\langle\begin{matrix}CO\\COOH\end{matrix}\right. \overset{I}{}\!\!\!

est donc resté intact ; et la formation de l'acide phtalique montre que ce noyau contenait également les 2 groupes CO en position ortho :



oxyanthraquinone acide phtalique

D'après la formule de constitution indiquée pour l'anthraquinone, il n'y a que deux dérivés monosubstitués possibles. Ceci a, en effet, été constaté et vient également confirmer la formule.

377. L'anthraquinone forme des cristaux rhombiques jaunes, qui fondent à 277° ; à température plus élevée, elle se sublime très facilement en longues aiguilles d'un jaune soufre. C'est un composé très stable, qui n'est attaqué que difficilement par les oxydants, par l'acide sulfurique ou l'acide azotique concentré.

Le nom d'anthra*quinone* est inexact ; car celle-ci ne possède pas de propriétés quinoniques proprement dites, telles que la facilité de réduction, la grande volatilité, l'odeur piquante, etc. L'anthraquinone a plutôt le caractère d'une dicétone ; par fusion avec la potasse, elle fournit de l'acide benzoïque ; avec l'hydroxylamine, elle donne une oxime. Chauffée avec de la poudre de zinc et de la lessive de soude, elle donne naissance au dérivé disodique de l'anthrahydroquinone $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}C.OH\\ >C^6H^4\\ C.OH\end{matrix}\right.$; ce composé lui-même forme des cristaux bruns, fondant à 180°. Sa solution présente une fluorescence d'un vert intense. Elle se dissout dans les alcalis avec une coloration rouge-sang intense ; en agitant à l'air, l'oxygène la retransforme en anthraquinone.

Ces propriétés de l'anthrahydroquinone en font un réactif sensible de l'anthraquinone. A cet effet, on chauffe le corps que l'on veut examiner avec de la poudre de zinc et de la lessive de soude ; il se forme une solution rouge-sang, qui se décolore lorsqu'on l'agite à l'air.

Dans cette oxydation il y a de l'oxygène qui est activé (**305**) ; à côté de l'anthraquinone, il y a formation d'eau oxygénée, dont la quantité est équivalente à celle de l'oxygène employé, c'est-à-dire qu'il se forme 1 mol. H^2O^2 pour 1 mol. d'oxygène employé.

On connaît aussi un isomère, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ C\\ HO\quad H\end{matrix}\right\rangle C^6H^4$, l'*oxanthrone*. En solution

chlorhydrique-alcoolique froide il y a tranformation de 97 0/0 de cette substance en anthrahydroquinone, alors que cette dernière, traitée de la même façon, fournit 3 0/0 d'oxanthrone. L'oxanthrone est incolore, sa solution ne présente pas de fluorescence ; elle fond a 167°. L'anthrahydroquinone ainsi que l'oxanthrone sont des exemples de substances desmotropes, extrêmement stables sous les deux formes.

L'anthraquinone, traitée par l'étain et l'acide chlorhydrique, est réduite en *anthrone*, $C^6H^4\langle^{CO}_{CH^2}\rangle C^6H^4$; lorsqu'on fait bouillir cette dernière en solution alcaline, elle se transforme en *anthranol* tautomère, $C^6H^4\langle^{C.OH}_{CH}\rangle C^6H^4$, dont la solution présente une fluorescence d'un bleu intense ; il se retransforme facilement en anthrone. D'autre part, lorsqu'on fait bouillir l'anthrone en solution acétique, il fournit un peu d'anthranol. Il y a donc lieu de considérer l'anthrone comme un pseudoacide, dont la forme aci serait l'anthranol.

Par réduction plus énergique, en distillant un mélange d'anthraquinone et de poudre de zinc, on obtient de l'anthracène.

378. Le dérivé le plus important de l'anthraquinone est le dioxydérivé 1 : 2, qui porte le nom d'*alizarine*. Autrefois, cette magnifique matière colorante rouge, stable, était extraite industriellement de la racine de garance, dans laquelle on rencontre un glycoside, l'*acide rubérythrique*, $C^{26}H^{28}O^{14}$, qui est scindé par l'acide sulfurique étendu et bouillant en alizarine et glycose. L'alizarine est un des colorants les plus anciennement connus. Actuellement, pour ainsi dire, onne la prépare plus qu'artificiellement.

A cet effet, on commence par oxyder l'anthracène en anthraquinone au moyen du bichromate de sodium et de l'acide sulfurique ; puis on chauffe l'anthraquinone avec de l'acide sulfurique concentré à 100° environ ; toutes les impuretés sont ainsi sulfurées, tandis que l'anthraquinone reste inattaquée. Pour la séparer, on dilue le produit de réaction : les acides sulfoniques passent ainsi en solution, on filtre et l'anthraquinone reste comme résidu. On la chauffe ensuite avec de l'acide sulfurique fumant (50 0/0 SO^3) à 160°, la majeure partie passant ainsi à l'état d'acide monosulfonique.

Chose curieuse, en présence d'un sel de mercure il se forme l'acide α-sulfonique, alors qu'on obtient en général l'acide β-sulfonique. Ce genre d'influence d'un catalyseur se rencontre rarement.

Le sel de sodium de cet acide est difficilement soluble dans l'eau et se dépose lorsqu'on neutralise par le carbonate de soude. Par fusion avec du carbonate de soude, le groupe sulfonique est, comme toujours, remplacé par de l'hydroxyle. Chose curieuse, dans ce cas, il se forme en même temps, par oxydation à l'air, un second hydroxyle. Cette réaction est facilitée de beaucoup, lorsqu'on ajoute un oxydant, par exemple du chlorate de potassium :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C^6H^3.SO^3Na + 3\,NaOH + O = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\}C^6H^2(ONa)^2 + 2\,H^2O + SO^3Na^2.$$

anthraquinonemonosulfonate de sodium

Lorsqu'on acidifie ce dérivé sodé, on obtient la matière colorante. Récemment, on a réussi à oxyder directement l'anthraquinone en alizarine, en chauffant ce premier composé avec une solution alcaline très concentrée et en y ajoutant certains oxydants (tels que HgO, ClO^3K, etc.).

L'alizarine cristallise en aiguilles rhombiques rouges, qui fondent à 289° et se subliment sous forme de prismes oranges ; elle est presque insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Elle forme un diacétate et se dissout dans les alcalis avec une coloration bleue très intense ; elle possède donc des propriétés phénoliques. Par distillation sur la poudre de zinc, elle se réduit en anthracène.

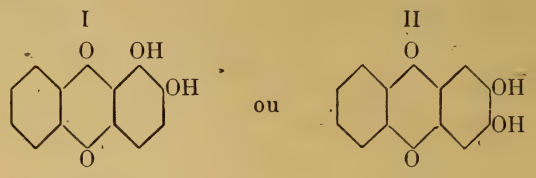
Avec les oxydes métalliques, elle donne des combinaisons superbement colorées, très employées en teinturerie et dans l'impression du coton et désignées sous le nom de « laques de garance ». Lorsqu'on mordance des tissus au moyen des sels d'alumine, puis qu'on les trempe dans la solution d'alizarine, celle-ci est fixée par les fibres. La coloration dépend de l'oxyde employé ; la combinaison avec l'oxyde de fer donne une laque d'un violet-noirâtre, la combinaison avec la chaux une laque bleue. Les combinaisons avec les sels d'étain et avec l'aluminium servent à teindre le coton en rouge dans la teinture en *rouge turc*.

379. La constitution de l'alizarine se déduit en partie de son mode de formation, d'après lequel elle doit être un dérivé de l'anthraquinone ; seule la position des groupes hydroxyles reste encore à déterminer : ceux-ci doivent se trouver dans un même noyau benzénique ; car l'alizarine prend aussi naissance quand on chauffe la pyrocatéchine et l'anhydride phtalique avec de l'acide sulfurique, à 150°. Puisque les hydroxyles sont en position ortho dans la pyrocatéchine, il doit en être de même dans l'alizarine :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + H^2O.$$

anhydride phtalique pyrocatéchine alizarine

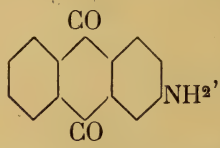
Par conséquent, il ne reste que le choix entre les deux formules de constitution suivantes :



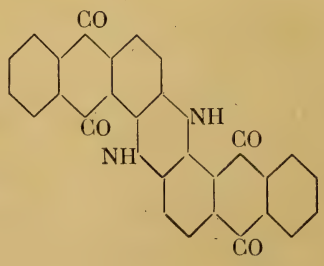
alizarine

Le résultat de la nitration indique laquelle des deux il faut choisir. On obtient ainsi deux dérivés mononitrés isomériques, qui contiennent les groupes nitro dans le même noyau que les groupes hydroxyles; car, par oxydation, les deux donnent de l'acide phtalique. Or, comme deux monodérivés de ce genre ne sont possibles qu'avec la formule I, il est ainsi établi que c'est bien la formule de constitution de l'alizarine.

D'autres dérivés hydroxylés de l'anthraquinone possèdent également des propriétés colorantes. La *purpurine*, par exemple, est la trioxyanthraquinone $C^6H^4(CO)^2C^6H(OH)^3$-5-6-8 ; on la rencontre aussi dans les racines de garance. La propriété des oxyanthraquinones de donner des colorants avec les mordants est soumise à la condition que deux groupes hydroxyles se trouvent l'un vis-à-vis de l'autre en position ortho. En outre, il y a aussi les dérivés de l'anthraquinone contenant des groupes hydroxyles et amino ou seulement des groupes amino, qui sont de précieuses matières colorantes.

De l'aminoanthraquinone-2, 

, dérivent les colorants extrêmement purs et superbes du groupe de l'*indanthrène*. Ils prennent naissance, par exemple, par oxydation du dérivé amino mentionné. Au bleu d'indanthrane on donne la formule de constitution suivante :

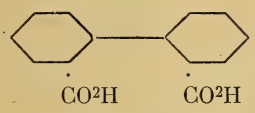


III. Phénanthrène, $C^{14}H^{10}$.

380. Cet hydrocarbure, isomère de l'anthracène, se rencontre également, ainsi que nous l'avons dit (**374**), dans l'huile d'anthracène. Nous avons indiqué aussi de quelle façon il en était extrait. Le phénanthrène cristallise en feuillets incolores, brillants, qui se dissolvent dans l'alcool, plus facilement que l'anthracène ; cette solution présente une fluorescence bleue. Il fond à 99° et bout à 340°.

Par oxydation au moyen de l'acide chromique, il se forme d'abord de la phénanthrènequinone (formule III), et ensuite de l'acide diphénique (**360**) :

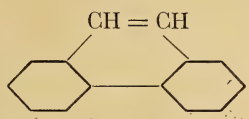
I



CO^2H CO^2H

acide diphénique

II



III

$$\begin{array}{c} C^2H^4 - CO \\ | \qquad\quad | \\ C^2H^4 - CO \end{array}$$

phénanthrène-quinone

Il en résulte que le phénanthrène contient deux noyaux benzéniques qui sont directement soudés ensemble et qu'il est, par conséquent, un dérivé du diphényle, à savoir un dérivé diortho. Un diphényle dans lequel deux atomes d'hydrogène sont substitués, $\begin{array}{c} C^6H^4 - C^6H^4 \\ | \qquad\quad | \end{array}$ ou $C^{12}H^8$, diffère donc du phénanthrène, $C^{14}H^{10}$, par le groupe atomique C^2H^2 en moins. C'est que ce dernier doit relier deux positions ortho et le phénanthrène doit donc posséder la constitution II.

Elle se trouve confirmée par le fait que le phénanthrène s'obtient synthétiquement, quand on fait passer des vapeurs de stilbène dans un tube porté au rouge, par conséquent de manière analogue que le diphényle en partant du benzène:

$$\begin{array}{c} CH - C^6H^5 \\ \| \\ CH - C^6H^5 \end{array} - H^2 = \begin{array}{c} CH - C^6H^4 \\ \| \qquad | \\ CH - C^6H^4 \end{array}$$

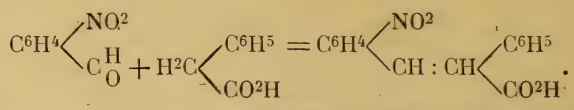
stilbène phénanthrène

Dans la formule du phénanthrène, le groupe CH = CH forme, avec quatre atomes de carbone du diphényle, un troisième hexagone, qui, toutefois, diffère d'un anneau benzénique proprement dit par le fait que son groupe C^2H^2 fixe très facilement du brome ; de plus, l'oxydation du phénanthrène s'attaque précisément à ce groupe, tout comme s'il était une chaîne latérale ordinaire.

La *phénanthrènequinone*, mentionnée plus haut, cristallise en aiguilles de couleur orange, elle fond à 200° et distille sans décomposition. Sa propriété de se combiner au sulfite acide de sodium et à l'hydroxylamine la

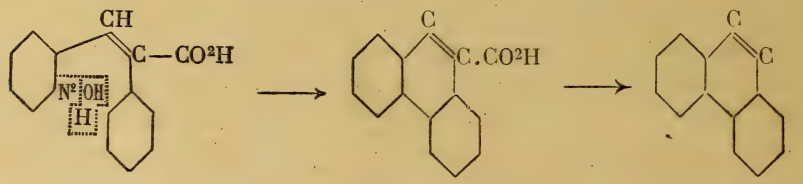
caractérise comme dicétone. Elle est inodore et non entraînable à la vapeur d'eau.

Une synthèse très importante du phénanthrène et de ses dérivés consiste dans la condensation de l'o-nitrobenzaldéhyde avec de l'acide phénylacétique, d'après la réaction de Perkin (**318**) :



acide α-phényl-o-nitrocinnamique

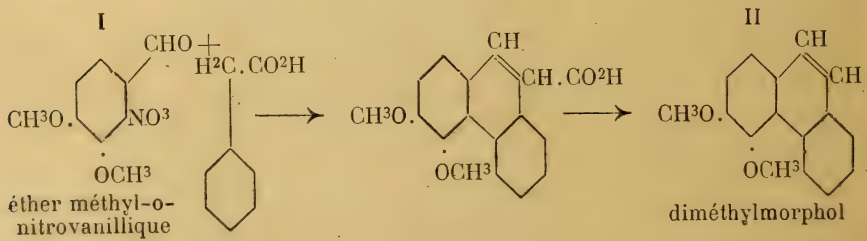
L'acide aminé correspondant, que l'on obtient par réduction, a ensuite été diazoté ; en traitant le composé diazoïque par le cuivre divisé (**297**,4) en solution sulfurique, il y avait départ d'azote et d'eau et il se formait presque quantitativement de l'acide β-phénantrènecarbonique :



dérivé diazoïque de l'acide α-phényl-o-amino-cinnamique — acide phénanthrène-carbonique — phénanthrène

qui donne naissance au phénanthrène lui-même, par distillation avec dégagement de CO^2.

Quand on employait l'éther méthyl-o-nitrovanillique I à la place de l'o-nitrobenzaldéhyde, il se formait un diméthoxyphénanthrène II (diméthylmorphol), que l'on pouvait obtenir aussi par décomposition de la morphine (voir § **398**) :



I — éther méthyl-o-nitrovanillique — II — diméthylmorphol

Composés hétérocycliques.

I. Pyridine, C^5H^5N.

381. La pyridine et quelques-uns de ses homologues se trouvent dans le goudron de houille. On peut les extraire de ce dernier, en traitant l'huile légère (**276**) par l'acide sulfurique et en additionnant la solution acide de carbonate de soude. Il se dépose alors une huile basique, d'un brun foncé, qui donne naissance, par distillation fractionnée, à la pyridine et à ses homologues. La pyridine entraîne toujours une petite quantité de ses homologues ; aussi n'est-il pas possible de l'obtenir absolument pure de cette façon.

Une autre source d'extraction de la pyridine et de ses dérivés est l'huile de Dippel, un produit à odeur désagréable, provenant de la distillation sèche des os non dégraissés. Cette huile forme un mélange fort compliqué ; en dehors des bases pyridiques et quinoléiques, elle contient encore des amines, des hydrocarbures, etc.

La pyridine est un liquide incolore, de poids spécifique 1.0033 à 0° ; elle bout à 115°, elle est miscible à l'eau en toutes proportions ; elle est faiblement alcaline et douée d'une odeur très caractéristique (rappelant un peu la fumée de tabac). C'est un composé très stable ; ainsi, l'acide azotique bouillant ou la solution chromique ne l'attaquent pas. L'acide sulfurique n'agit qu'à température élevée avec formation d'un acide sulfonique ; de même, les halogènes n'attaquent que difficilement la pyridine. Par réduction très énergique (au moyen de HI à 300°), il se forme du pentane-*n* et de l'ammoniaque.

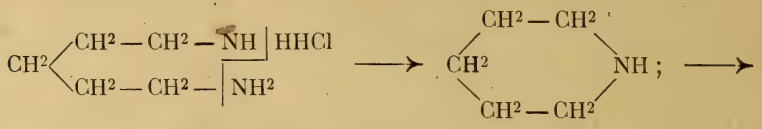
En tant que substance basique, elle donne des sels avec les acides ; ces sels sont, pour la plupart, facilement solubles dans l'eau.

Son ferrocyanate est difficilement soluble et peut servir à sa purification. Son chlorhydrate donne avec le chlorure de platine un sel double $(C^5H^5N)^2H^2PtCl^6$, facilement soluble dans l'eau ; si on soumet cette solution à l'ébullition, le sel double perd deux molécules HCl et se transforme en $(C^5H^5N)^2PtCl^4$; c'est un corps jaune, qui est très difficilement soluble dans l'eau. Cette réaction est assez sensible et sert à caractériser la pyridine.

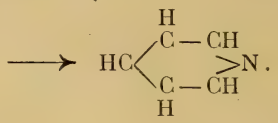
Non moins nette est la réaction suivante : on chauffe un peu de pyridine avec de l'iodure de méthyle ; il se produit une réaction violente, dans laquelle il se forme le produit d'addition $C^5H^5N.CH^3I$. Lorsqu'on chauffe ce dernier avec un peu de potasse en morceaux, il se dégage une odeur piquante, extrêmement désagréable.

382. Il existe un grand nombre de synthèses de la pyridine et de ses

homologues, mais il n'y en a que peu qui nous donnent une idée de sa structure. Aux synthèses de ce genre appartient sa formation à partir de la quinoléine (voir § **390**). Nous avons déjà parlé au § **159** de la formation de la pipéridine en partant de la pentaméthylènediamine ; chauffée avec de l'acide sulfurique, elle est oxydée en pyridine :

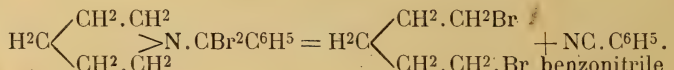


chlorhydrate de pentaméthylènediamine — pipéridine



pyridine

Le pendant de ces synthèses consiste en un dédoublement de la pipéridine, qui fournit du dibromure de pentaméthylène. A cet effet, on traite la benzoylpipéridine, $C^5H^{10}N.COC^6H^5$, par PBr^5 ; dans ces conditions, il y a d'abord substitution de l'atome d'oxygène par deux atomes de brome. Soumis à la distillation sèche sous pression réduite, ce composé bromé se scinde d'après la réaction suivante :



dibromure de pentaméthylène — benzonitrile

On arrive ainsi facilement à ce dibromure, ce qui est important pour un certain nombre de synthèses.

Étant donné que la pyridine est facilement réduite en pipéridine par le sodium et l'alcool et que, inversement, cette dernière peut être oxydée en pyridine (voir ci-dessus), il y a lieu d'admettre que la pyridine contient la même chaîne atomique fermée que la pipéridine, c'est-à-dire un anneau de cinq atomes de carbone et d'un atome d'azote. De plus, il est facile de montrer qu'il n'y a pas d'atome d'hydrogène fixé à l'atome d'azote de la pyridine. Car, tandis que la pipéridine possède le caractère d'une amine secondaire et donne, par exemple, un dérivé nitroso, la pyridine est une amine tertiaire ; ainsi que nous l'avons vu plus haut, elle fixe de l'iodure de méthyle ; dans ce produit d'addition (comme dans d'autres iodures

d'ammonium), l'iode peut être remplacé par de l'hydroxyle sous l'action de l'oxyde d'argent humide.

Le nombre des dérivés substitués isomériques conduit, comme dans le cas du benzène, à la conclusion que *chaque atome de carbone fixe un atome d'hydrogène*. Le composé

pourra donner *trois* dérivés monosubstitués, c'est-à-dire 2 = 6, 3 = 5 et 4.

De plus, on prévoit l'existence de six bidérivés contenant des groupes égaux; c'est-à-dire 2 : 3 = 6 : 5; 3 : 4 = 5 : 4; 2 : 4 = 6 : 4; 2 : 6; 3 : 5; 2 : 5 = 6 : 3. Ceci concorde avec l'expérience.

La grande analogie entre le benzène et la pyridine se manifeste dans les faits suivants : les oxydants n'attaquent dans la pyridine, comme dans le benzène, que les chaînes latérales; traités par l'acide sulfurique, les deux corps donnent des acides sulfoniques, qui se transforment, par fusion avec la potasse, en dérivés hydroxylés, et chauffés avec le cyanure de potassium, en cyanures. En traitant la pyridine par de l'acide sulfurique fumant et du salpêtre à 330°, on peut la nitrer. Les pyridines hydroxylées possèdent le caractère phénolique; avec le chlorure ferrique, par exemple, elles donnent des colorations caractéristiques. La constitution de la pyridine doit être tout à fait analogue à celle du benzène :

La pyridine doit être considérée comme du benzène, dans lequel un groupe CH *est remplacé par* N.

La *détermination des positions* s'effectue dans la pyridine d'après les mêmes principes que dans le benzène : transformation d'un composé, dont la chaîne latérale occupe une position inconnue, en un composé dans lequel la position est connue. Dans ce cas, ce sont avant tout les acides mono- et dicarboniques qui ont servi de base pour la détermination des positions. Nous indiquerons la manière dont on détermine la position des carboxyles dans les acides monocarboniques, lorsque nous ferons l'étude de ces composés.

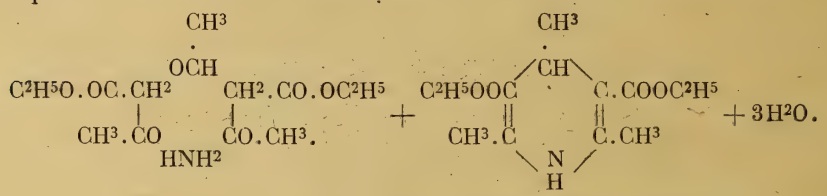
Homologues de la pyridine.

383. Ce sont les *méthylpyridines* ou *picolines*, les *diméthylpyridines* ou *lutidines* et les *triméthylpyridines* ou *collidines*. Un grand nombre de ces composés ont été préparés synthétiquement, par des méthodes plus ou moins compliquées. La β-picoline, par exemple, prend naissance par distil-

lation de l'acroléine-ammoniaque (**144**), la collidine par distillation de la crotonaldéhyde-ammoniaque.

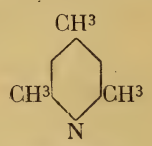
C'est également sur ces réactions qu'est basée la formation de la pyridine et de ses homologues par distillation sèche des os; lorsqu'on chauffe la graisse qu'ils contiennent, on obtient de l'acroléine; celle-ci donne, par la suite, des bases pyridiques avec l'ammoniaque qui prend naissance aux dépens des matières albuminoïdes.

La synthèse suivante de la pyridine est très intéressante. Elle consiste dans la condensation de l'acétaldéhyde-ammoniaque avec de l'éther acétacétique :



éther dihydrocollidinecarbonique

Par oxydation au moyen de l'acide azoteux, ce composé perd les deux atomes d'hydrogène des groupes CH et NH, et on obtient l'éther collidine-dicarbonique. On saponifie ce dernier par la potasse et distille le sel de potasse avec de la chaux; les carboxyles sont éliminés et il en résulte la collidine :



collidine

Or, comme dans cette réaction on peut employer, d'une part, d'autres aldéhydes à la place de l'acétaldéhyde, d'autre part, d'autres acides β cétoniques à la place de l'éther acétacétique, cette synthèse permet de préparer un grand nombre de dérivés de la pyridine.

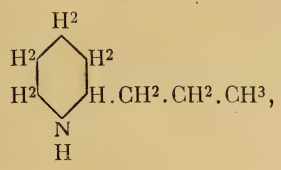
En partant de la pyridine, on peut préparer différents de ses homologues en additionnant un iodure alcoolique et en chauffant à 300° les produits d'addition ainsi obtenus. L'alcoyle qui au début était fixé à l'azote va se fixer au carbone. Ce procédé rappelle la formation de la toluidine, en soumettant le chlorhydrate de méthylaniline à température élevée (**289**).

384. L'*α-allylpyridine* présente de l'intérêt au point de vue théorique;

elle a été préparée par condensation de l'α-picoline avec de l'acétaldéhyde :

$$\underset{\alpha\text{-picoline}}{NC^5H^4.CH^3} + OCH.CH^3 = \underset{\alpha\text{-allylpyridine}}{NC^5H^4CH = CH.CH^3} + H^2O.$$

Au moyen de ce composé, on est arrivé pour la première fois à préparer synthétiquement un alcaloïde, la *coniine*, $C^8H^{17}N$, en réduisant l'allylpyridine par le sodium et l'alcool bouillant; on obtient ainsi l'*α-propylpipéridine* :



qui était optiquement inactive, comme toutes les substances obtenues synthétiquement en partant de matières inactives. Par cristallisation fractionnée du tartrate, il a, cependant, été possible de la scinder en une modification lévogyre et dextrogyre; cette dernière était l'isoconiine. On a pu la transformer, en la chauffant à 290-300°, en un isomère qui était absolument identique à la coniine naturelle. La différence entre la coniine et l'isoconiine doit être attribuée à une asymétrie de l'atome d'azote.

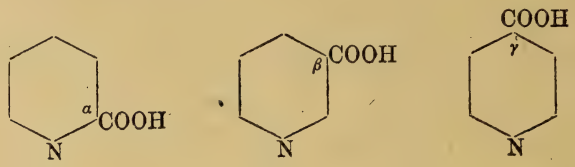
En considérant la formule de la coniine, on voit qu'elle contient un atome de carbone asymétrique, celui qui porte le groupe propyle. Une γ-propylpipéridine ne contient pas d'atome de carbone asymétrique et, par conséquent, ne pourrait être non plus optiquement active. Par contre, une β-propylpipéridine serait aussi possible sous forme optiquement active. Or, cette position du groupe propyle est impossible; car, lorsqu'on chauffe fortement la coniine avec de l'acide iodhydrique, elle se scinde en ammoniaque et en octane normal, alors que la β- et aussi la γ-propylpipéridine devraient donner un octane à chaîne ramifiée.

La *pipéridine* existe dans le poivre, comme constituant de la *pipérine*, $C^{17}H^{19}O^3N$; lorsqu'on fait bouillir celle-ci avec les alcalis, elle fixe 1 mol. H^2O et se scinde en *acide pipérique*, $C^{12}H^{10}O^4$, et en pipéridine. La pipérine doit donc être considérée comme une amide substituée de l'acide pipérique, amide qui contient, à la place du groupe amino, le radical pipéridique $C^5H^{10}N$; sa formule est donc $C^5H^{10}N.C^{12}H^9O^3$.

La pipéridine est un liquide incolore, qui bout à 106°; elle possède une odeur de poivre et possède des propriétés fortement basiques. On la prépare maintenant par électroréduction de la pyridine.

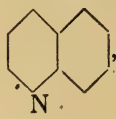
Acides pyridinecarboniques.

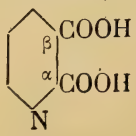
385. On connaît trois *acides pyridinemonocarboniques* : *l'acide picolique* (α), l'*acide nicotique* (β) et l'*acide isonicotique* (γ) :



point de fusion 135° point de fusion 231° point de fusion 309°

La détermination des positions dans ces acides a une grande importance pour la série pyridique. On peut l'effectuer de la façon suivante : Par oxydation de la coniine, dont la chaîne latérale est en position α — ainsi que nous l'avons montré plus haut — il se forme de l'acide picolique, par suite de la transformation du propyle en carboxyle et de l'oxydation des six atomes d'hydrogène additionnés. L'acide picolique est donc l'acide α-carbonique.

L'acide nicotique se présente comme acide β, et ceci de la façon suivante : nous montrerons plus loin (**390**) que la quinoléine répond à la constitution suivante : 

, qu'elle doit, par conséquent, être considérée comme de la naphtaline, dans laquelle un groupe α-CH est remplacé par N. Par oxydation, la quinoléine donne un *acide pyridinecarbonique*, l'*acide quinoléique*, qui doit donc nécessairement posséder la structure suivante : 

. Chauffée, elle perd facilement 1 mol. CO^2 et se transforme en acide nicotique. Étant donné que l'acide picolique a déjà été caractérisé comme dérivé α, l'acide nicotique ne peut être que l'acide β. Il ne reste donc pour l'acide isonicotique que la constitution γ.

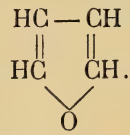
Les acides pyridinemonocarboniques prennent naissance par oxydation des homologues de la pyridine. Ces acides sont des corps cristallisés, qui présentent un caractère simultanément basique et acide. Le caractère basique se manifeste dans la formation de sels avec les acides, ainsi que de sels doubles avec le chlorure de platine, le chlorure de mercure, etc. D'autre part la fonction acide se reconnaît à la formation de sels avec les

bases. Les sels de cuivre rendent souvent de grands services pour la séparation de ces acides.

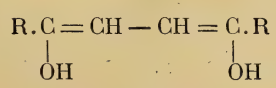
L'acide picolique diffère de ses isomères par deux propriétés; chauffé, il perd plus facilement CO^2 (avec formation de pyridine) que ses isomères, et avec un sel ferreux, il donne une coloration orange. L'acide quinoléique présente ces deux mêmes réactions; on peut en conclure qu'elles sont caractéristiques pour les acides contenant le groupe carboxyle en position α.

II. Furfurane, C^4H^4O.

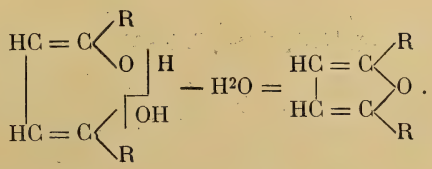
386. Le furfurane lui-même (point d'ébullition 36°) est peu important; par contre, il y a deux de ses dérivés de substitution qui méritent d'être étudiés de plus près.

On attribue au furfurane la constitution cyclique  . Elle est basée sur l'analogie que présentent quelques dérivés, principalement le furfurol (voir plus loin), avec les dérivés benzéniques correspondants et, en outre, sur le fait que l'atome d'oxygène doit être fixé de la même manière que dans l'oxyde d'éthylène. Ainsi, le furfurane ne dégage pas d'hydrogène au contact du sodium; il ne contient donc pas de groupe hydroxyle; de plus, il ne réagit pas avec l'hydroxylamine ou la phénylhydrazine; aussi ne peut-il être question d'un groupe carbonyle dans le furfurane.

On a obtenu des dérivés du furfurane en traitant les dicétones 1, 4, $R.CO.CH^2.CH^2.CO.R$, par des déshydratants (chlorure d'acétyle). On peut se représenter cette réaction de telle façon que la dicétone se convertit d'abord en une forme tautomère instable :

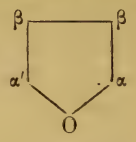


et qu'ensuite, par scission intramoléculaire, il y a perte d'eau :



On obtient ainsi des dérivés α.α'-substitués du furfurane, dans lesquels

on désigne les atomes de carbone du furfurane de la façon suivante :



Cette synthèse constitue, en même temps, une démonstration de la structure des dérivés du furfurane.

Le dérivé le plus important du furfurane est le *furfurol*, $C^4H^3O.C\frac{O}{H}$, et l'*acide pyromucique*, $C^4H^3O.CO^2H$. Les deux composés sont connus depuis longtemps. La formation du furfurol à partir des pentoses, formation déjà mentionnée au § **207**, constitue également son mode de préparation. Le furfurol possède tout à fait le caractère d'une aldéhyde aromatique; ainsi, sous l'action de la potasse alcoolique, il fournit une molécule de l'acide correspondant, acide pyromucique, et une molécule de l'alcool correspondant, *alcool furfurique*, $C^4H^3O.CH^2OH$:

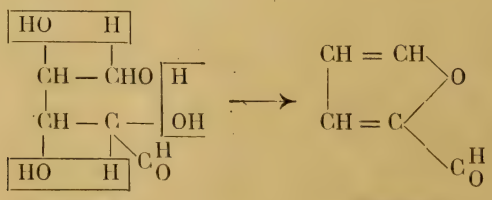
furfurol acide pyromucique alcool furfurique

Avec l'ammoniaque, le furfurol donne de la *furfuramide*, $(C^5H^4O)^3N^2$, composé analogue à la hydrobenzamide (**305**); et de même que, sous l'action de condensation du cyanure de potassium, la benzaldéhyde donne naissance à la benzoïne, de même le furfurol donne la *furoïne*, qui a une constitution analogue :

$$C^4H^3O.C\frac{H}{OH}CO.C^4H^3O.$$

On voit donc que l'analogie entre ces deux composés va très loin.

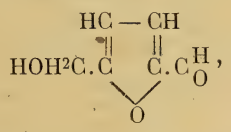
La constitution α du furfurol se déduit, entre autres, de sa formation à partir des pentoses, formation que l'on peut se représenter de la façon suivante :



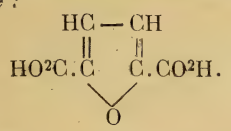
pentose furfurol

c'est-à-dire qu'il y a élimination des trois molécules d'eau sous l'influence de l'acide chlorhydrique ou sulfurique. Le furfurol est un liquide incolore, huileux, à odeur agréable; il bout à 162°. Nous avons déjà indiqué un réactif du furfurol (**207**).

De la même façon que le furfurol se forme en partant des pentoses, les hexoses, notamment les cétohexoses, chauffées avec des acides étendus, donnent naissance à l'*oxyméthylfurfurol* :



dont la structure est prouvée par la possibilité de l'oxyder en acide bibasique, *acide déhydromucique* :



Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu, on obtient presque quantitativement de l'acide lévulique et de l'acide formique :

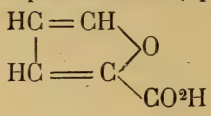
$$\underset{\text{oxyméthylfurfurol}}{C^6H^6O^3} + 2\,H^2O = \underset{\text{acide lévulique}}{H.CO^2H + C^5H^8O^3}.$$

La formation de l'oxyméthylfurfurol est cause de certaines réactions présentées par les hexoses. Ainsi, chauffé avec de la résorcine et de l'acide chlorhydrique concentré, il donne un précipité rouge foncé. Cette réaction permet de distinguer le miel artificiel (sucre interverti, **213**) du produit naturel; car dans le premier, qui se prépare en chauffant le sucre de canne avec des acides étendus, il y a formation d'une petite quantité d'oxyméthylfurfurol à la suite de cette réaction.

L'*acide pyromucique* a été obtenu, ainsi que l'indique son nom, par distillation sèche de l'acide mucique (**208**, 4). On peut encore le préparer par oxydation du furfurol au moyen de l'oxyde d'argent. Il est cristallisé, fond à 132° et est facilement soluble dans l'eau chaude. Chauffé à 275° en tube scellé, il se scinde intégralement en acide carbonique et furfurane.

Quoique l'acide pyromucique présente dans ses propriétés extérieures quelque analogie avec l'acide benzoïque (il se sublime, par exemple, très facilement), il n'a presque pas le caractère aromatique, mais ressemble plutôt à un acide gras non saturé. Seulement il se transforme en un acide sulfonique sous l'action de l'acide sulfurique fumant. D'ailleurs, il s'oxyde facilement, il décolore presque instantanément une solution alcaline de permanganate et fixe très facilement quatre atomes de brome. On ne ren-

contre donc que quelques indices de propriétés aromatiques dans l'acide pyromucique et il faut, par conséquent, lui attribuer la formule de constitution



, qui contient deux doubles liaisons.

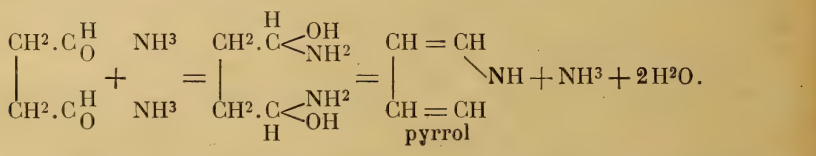
III. Pyrrol, C^4H^5N.

387. Le pyrrol est le plus important des composés hétérocycliques à cinq atomes. Dans la nature, on rencontre plusieurs substances qui contiennent le noyau pyrrolique; entre autres, la matière colorante du sang, la chlorophylle et quelques alcaloïdes, principalement la nicotine; on a trouvé aussi des dérivés du pyrrol dans les produits de décomposition de l'albumine.

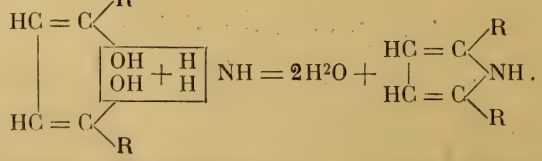
Le pyrrol existe dans l'huile animale, appelée huile de Dippel, surtout quand elle a été préparée en partant des os dégraissés. La fraction de cette huile, qui bout entre 120 et 131°, sert à l'extraction du pyrrol. On traite cette fraction par l'acide sulfurique étendu, pour la débarrasser des bases pyridiques, puis on la fait bouillir avec du carbonate de soude, pour éliminer les nitriles ; on sèche ensuite et traite par le potassium métallique. Il se forme ainsi du pyrrol-potassium, C^4H^4NK, que l'on peut purifier par des lavages à l'éther ; par addition d'eau, il régénère le pyrrol.

Le pyrrol est un liquide incolore, un peu plus léger que l'eau ; il bout à 131° et brunit rapidement à la lumière. Ses vapeurs colorent un copeau de pin humecté d'acide chlorhydrique en rouge cerise, par suite de la formation de *rouge de pyrrol;* cette réaction est caractéristique pour les dérivés du pyrrol.

Le pyrrol s'obtient synthétiquement en traitant la dialdéhyde de l'acide succinique par l'ammoniaque :

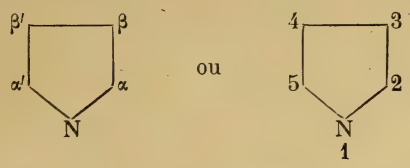


Ses homologues peuvent se préparer en partant des dicétones 1,4 et de l'ammoniaque :



forme tautomère des dicétones 1.4 α-α'-dialcoylpyrrol

Dans la nomenclature des dérivés du pyrrol, on désigne la place des substituants de la façon suivante :



La constitution du pyrrol se déduit des modes de formation que nous avons indiqués. On devrait s'attendre de la part d'un corps possédant cette formule, à ce qu'il donne des sels avec les acides ; or, dans ce cas, ses propriétés basiques s'effacent devant la facilité avec laquelle les acides le transforment en résine. Aussi n'a-t-il pas été possible de préparer des acides sulfoniques du pyrrol; on ne peut le nitrer non plus au moyen de l'acide azotique. Toutefois, on a obtenu des dérivés nitrés par voie indirecte.

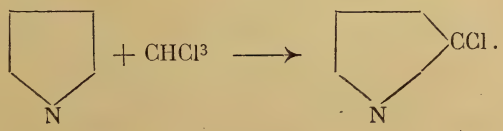
L'analogie du pyrrol avec les composés aromatiques se manifeste, entre autres, dans l'action des halogènes, qui donnent des produits de substitution et pas de produits d'addition; il n'en serait pas de même, s'il était un composé non saturé, purement aliphatique. La ressemblance entre les propriétés du pyrrol et celles de l'aniline, et surtout celles du phénol, est très évidente. La ressemblance avec l'aniline se manifeste dans la facilité avec laquelle l'N-méthylpyrrol se transforme en α-méthylpyrrol :

$$C^4H^4N.CH^3 \longrightarrow C^4H^3(CH^3)NH,$$

transformation qui a lieu, comme celle de la méthylaniline en toluidine (**289**), sous l'action de la chaleur. L'analogie avec le phénol apparaît, lorsqu'on traite le pyrrol-potassium par l'acide carbonique ; il se forme de l'acide α-pyrrolcarbonique, de même que le phénolate de sodium donne, sous l'action de l'acide carbonique, de l'acide salicylique. Le pyrrol peut aussi, comme le phénol, se combiner avec le chlorure de benzènediazonium avec élimination d'acide chlorhydrique (**298**).

Il se produit une réaction très remarquable, lorsqu'on met le pyrrol au contact du chloroforme, en présence d'alcoolate de sodium.

L'atome de carbone du chloroforme se glisse entre deux atomes de carbone de l'anneau pyrrolique et il se forme de la pyridine β-chlorée :



Le pyrrol est réduit par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique à froid en un composé C^4H^7N, qui contient donc deux atomes d'hydrogène en plus. Ce composé bout à 91° et est connu sous le nom de *pyrroline*. Comme les dérivés obtenus par réduction partielle des composés aromatiques, elle possède un caractère non saturé; ceci constitue une preuve de plus de la nature aromatique du pyrrol.

En poussant plus loin la réduction du pyrrol, il fixe encore deux atomes H et se transforme en *pyrrolidine*, dont dérivent la proline et l'oxyproline (**247**,5).

Dans ces dernières années, on a fait des recherches très importantes à propos de la chlorophylle. Ce composé, indispensable pour l'assimilation, se trouve dans les feuilles séchées en proportion de 0.6-1.2 0/0. Sa molécule contient du magnésium en combinaison complexe. Vis-à-vis des alcalis, le complexe Mg est très résistant, mais sous l'action des acides, le métal est facilement éliminé. Lorsqu'on traite la chlorophylle par une lessive alcaline, elle est saponifiée et se dédouble en un alcool non saturé $C^{20}H^{39}OH$, appelé *phytol*. Dans cette réaction, les alcalis fixent des acides polybasiques, les *chlorophyllines*, dont on peut éliminer les groupes carboxyles pour obtenir l'*éthiophylline*, $C^{31}H^{34}N^4Mg$. Sous l'action des acides, Mg est remplacé par deux atomes H et l'on obtient l'*étioporphyrine*, $C^{31}H^{36}N^4$. Ce composé peut encore se préparer en partant de l'*hémine* (**249**), ce qui démontre la parenté de la chlorophylle avec la matière colorante du sang, l'hémoglobine. Par réduction de l'étioporphyrine on obtient un mélange d'homologues du pyrrol; à chaque atome N correspond un noyau pyrrolique.

La chlorophylle est identique dans toutes les plantes; elle consiste en un mélange de deux composés très voisins que l'on désigne par *a* et *b*. Leurs formules sont $C^{55}H^{72}O^5N^4Mg = [MgN^4C^{32}H^{30}O] < \begin{matrix} COOCH^3 \\ COOC^{20}H^{39} \end{matrix}$ et $C^{55}H^{70}O^6N^4Mg = [MgN^4C^{32}H^{28}O^2] < \begin{matrix} COOCH^3 \\ COO^{20}CH^{39} \end{matrix}$. Sur 1 molécule de *b* se trouvent environ 3 molécules de *a*.

IV. Thiophène, C^4H^4S.

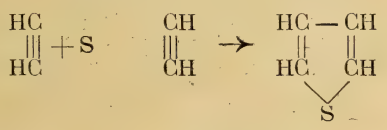
388. Parmi les trois composés mentionnés au § **386**, c'est le thiophène qui se rapproche le plus des dérivés benzéniques, ainsi qu'on le verra de suite.

On le rencontre toujours dans le benzène brut extrait du goudron de houille; ses homologues, le *thiotolène* (méthylthiophène) et le *thioxène* (diméthylthiophène) accompagnent le toluène et le xylène, extraits du goudron de houille. Toutefois, leur quantité est insignifiante; elle forme seulement 0.5 °/₀ environ de ces hydrocarbures. On a trouvé le thiophène dans le benzène extrait du goudron de houille, en l'agitant avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'il ne donne plus de

coloration bleue avec l'isatine et l'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire jusqu'à disparition de la *réaction de l'indophénine*. Le thiophène est ainsi transformé complètement en acide sulfonique, à partir duquel on peut le préparer en chauffant cet acide fortement avec de l'eau.

La séparation du benzène et du thiophène s'effectue mieux, si l'on fait bouillir le benzène du commerce avec de l'oxyde de mercure et de l'acide acétique. Le thiophène se dépose alors sous forme d'*oxyacétate thiophène-dimercurique*, $C^4H^2S(HgO.COCH^3).Hg.OH$; par distillation avec de l'acide chlorhydrique de concentration moyenne, on peut extraire le thiophène d'une façon complète.

Synthétiquement, le thiophène peut se préparer de différentes manières ; en faisant agir un courant d'acétylène sur de la pyrite (FeS^2) à 300°, il se forme un liquide dont la moitié consiste en thiophène :

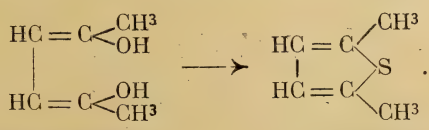


Le thiophène s'obtient encore avec un bon rendement en partant du succinate de soude et du pentasulfure de phosphore. Lorsqu'on chauffe le mélange de ces substances, il se produit une réaction violente, accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré, et il distille un liquide qui consiste essentiellement en thiophène.

Le thiophène est un liquide incolore, qui bout à 84° ; son point d'ébullition ne diffère donc que peu de celui du benzène (80°,4). Il possède une odeur faible, peu caractéristique. Son poids spécifique est de 1.062 à 23° ; il est donc plus lourd que l'eau.

Les homologues du thiophène se préparent de différentes façons. On peut y introduire des groupes alcoyles au moyen de la synthèse de Fittig.

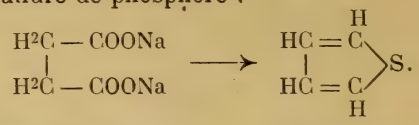
De plus, on a préparé des homologues en chauffant du pentasulfure de phosphore avec des dicétones 1,4. Cette synthèse permet de se rendre compte de leur structure. L'acétonylacétone, par exemple, donne du diméthylthiophène :



forme instable de l'acétonylacétone — diméthylthiophène

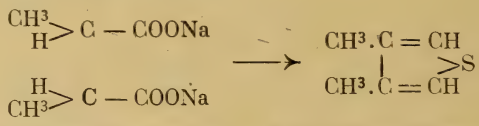
En partant des dicétones 1,4, on arrive donc aux α-α'-dialcoylthiophènes ; les dérivés β-alcoylés s'obtiennent par une autre méthode. Nous avons dit

plus haut, que le thiophène prenait naissance au moyen du succinate de soude et du pentasulfure de phosphore :



succinate de soude — thiophène

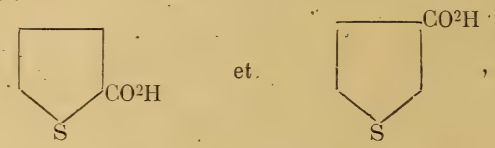
D'une manière analogue, les monoalcoyl- et dialcoylsuccinates symétriques donnent des β et β-β'-alcoylthiophènes :



diméthylsuccinate de soude symétrique — β-β'-diméthylthiophène

La structure de ces composés étant connue, elle peut servir de base pour la détermination des positions dans les dérivés du thiophène.

Les homologues du thiophène peuvent être oxydés en acides ; comme dans les homologues du benzène, chaque chaîne latérale de carbone se transforme en un groupe carboxyle. Il faut, cependant, observer que le noyau thiophénique est moins résistant vis-à-vis des oxydants que le noyau benzénique. Lorsque les deux acides monocarboniques, les *acides α- et β-thiophéniques :*



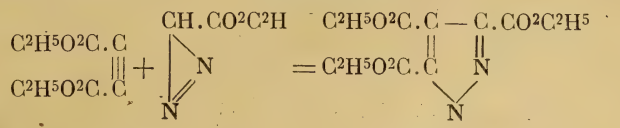
cristallisent simultanément et lentement en solution aqueuse à froid, ils possèdent la propriété de donner des cristaux mixtes, qui ne se décomposent que très difficilement en leurs deux composants. Par oxydation d'un mélange d'α- et de β-thiotolène, il se forme un acide qui paraît être tout à fait homogène, mais qui consiste néanmoins en un mélange de l'acide α et de l'acide β, ainsi qu'il faut s'y attendre d'après son mode de formation.

Si l'on porte le thiophène dans un mélange d'anhydride acétique et d'acide azotique, il se forme du *mononitrothiophène ;* ce dernier est solide, fond à 44° et bout à 224°. Il possède absolument la même odeur que le nitrobenzène. Par réduction, il donne de l'aminothiophène (*thiophénine*), qui, contrairement à l'aniline, est un corps très instable, qui se transforme rapidement en une masse vernie ; par contre, son chlorhydrate est stable. La thiophénine ne se prête pas à la formation de composés de diazonium,

mais, avec le chlorure de benzènediazonium, elle donne un colorant azoïque cristallisé, de couleur orange.

V. Pyrazol.

389. Les dérivés du pyrazol prennent naissance par l'action des éthers-sels non saturés sur les éthers diazoacétiques. Ainsi, l'éther acétylène-dicarbonique et l'éther diazoacétique se combinent dans une réaction violente, en donnant de l'éther pyrazoltricarbonique :



Le pyrazol lui-même s'obtient, entre autres, par l'action de l'hydrazine, $NH^2 — NH^2$, sur l'acétal propargylique (**145**) :

$$CH \equiv C.CH(OC^2H^5)^2 + H^2N.NH^2 = CH \equiv C.CH : N.NH^2 + 2\,C^2H^5OH.$$

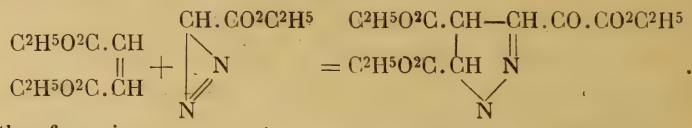
acétal propargylique — produit intermédiaire qui n'a pas été isolé

Le dérivé primaire qui se forme probablement, se transpose aussitôt en pyrazol :

Cette synthèse donne, en même temps, la formule de constitution du pyrazol indiquée ci-dessus ; d'après cette formule, le pyrazol doit être considéré comme du pyrrol, dans lequel un groupe CH est remplacé par N. Le pyrazol est une base faible, il est cristallisé, fond à 70° et est très stable. Sa solution aqueuse est neutre.

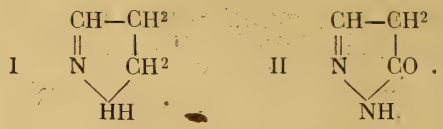
Il est intéressant au point de vue théorique que les dérivés 3 et 5 du pyrazol qui, d'après la formule de constitution indiquée ci-dessus, devraient être différents, sont en réalité identiques. Mais si l'on remplace l'atome H du groupe NH par de l'alcoyle ou du phényle, les dérivés en question ne sont pas identiques. La position 3 devient la position 5, lorsque l'hydrogène émigre vers l'autre atome d'azote, dans quel cas il y a aussi déplacement des doubles liaisons ; aussi y a-t-il lieu d'admettre que cette tautomérisation s'effectue avec très grande facilité dans le pyrazol libre ;

On ne connaît pas de dérivés importants du pyrazol lui-même, mais bien d'un dihydrodérivé, connu sous le nom de *pyrazoline*, $C^3H^6N^2$. On obtient des dérivés de ce composé par condensation des éthers-sels renfermant une double liaison avec des éthers diazoacétiques :

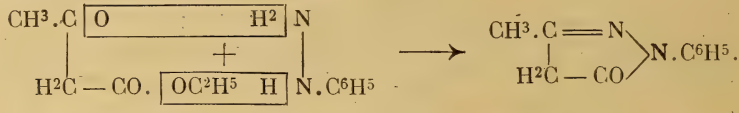


éther fumarique — éther pyrazolinetricarbonique

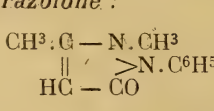
La pyrazoline (I) elle-même prend naissance par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur l'acroléine ; le brome la transforme en pyrazol. La *pyrazolone* (II) est un dérivé cétonique :



On obtient très facilement des dérivés de cette dernière par l'action de la phénylhydrazine sur l'éther acétacétique :



Il se forme donc, dans ces conditions, une *phénylméthylpyrazolone*. Il se produit une condensation analogue lors de l'action de la méthylphénylhydrazine, $C^6H^5.HN.NHCH^3$, sur l'éther acétacétique ; on obtient ainsi une *phényldiméthylpyrazolone* :



Ce dérivé n'est autre que l'*antipyrine*, $C^{11}H^{12}ON^2$; elle a la propriété d'abaisser la température du corps et est très employée comme fébrifuge. Elle cristallise en feuillets incolores, fond à 113° et ne peut être distillée sans décomposition. Elle est très soluble dans l'eau et l'alcool ; le chlorure ferrique colore sa solution aqueuse en rouge, l'acide azoteux en bleu-vert.

La *salipyrine* est une combinaison d'antipyrine et d'acide salicylique.

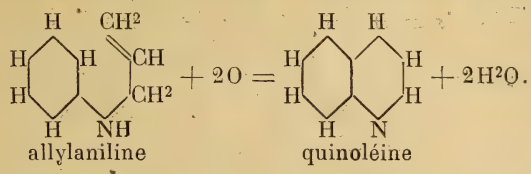
En dehors des systèmes cycliques que nous avons décrits, il en existe encore beaucoup d'autres, aussi bien hexacycliques que pentacycliques. Toutefois, ils ne pourront pas être étudiés ici.

Condensation du noyau benzénique avec des noyaux hétérocycliques.

I. Quinoléine, C^9H^7N.

390. La quinoléine se trouve dans le goudron de houille et dans l'huile d'os; toutefois, il est difficile de l'extraire de ces matières à l'état de pureté. C'est un liquide incolore, très réfringent, à odeur particulière, désagréable. Elle bout à 236°, son poids spécifique est de 1.1081 à 0°. Elle possède le caractère d'une *base tertiaire;* elle ne contient donc pas d'atome d'hydrogène fixé à l'azote.

Avec les acides, la quinoléine donne des sels cristallisés ; le bichromate, $(C^9H^7N^2)^2H^2Cr^2O^7$, est difficilement soluble dans l'eau. On peut préparer la quinoléine par différentes méthodes, qui, en même temps, rendent compte de sa constitution. Elle a été obtenue synthétiquement en faisant passer des vapeurs d'allylaniline sur de l'oxyde de plomb au rouge :

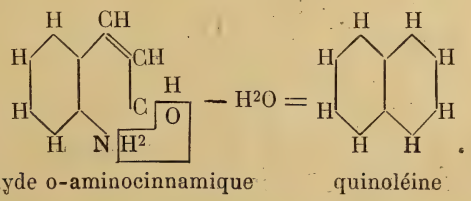


La synthèse de Skraup consiste à chauffer l'aniline avec de la glycérine et de l'acide sulfurique en présence de nitrobenzène. La glycérine donne sous l'action déshydratante de l'acide sulfurique, de l'acroléine, qui se combine à l'aniline en donnant un produit d'addition :

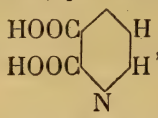
$$C^6H^5.NH.CH^2.CH^2.CHO\,;$$

l'oxydation qui a lieu sous l'action de l'oxyde de plomb dans la synthèse à partir de l'allylaniline, est réalisée, dans ce cas, par le nitrobenzène. Au lieu du nitrobenzène, on peut employer aussi l'acide arsénique.

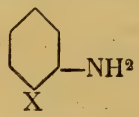
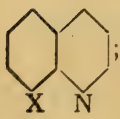
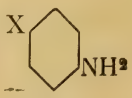
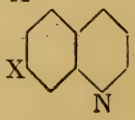
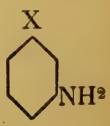
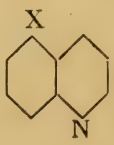
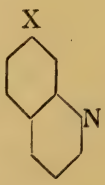
Une autre synthèse nous donne une idée très nette de la structure de la quinoléine ; elle consiste dans la réduction de l'*aldéhyde ortho-nitro-cinnamique;* comme produit intermédiaire, il se forme le dérivé o-amino, dont les atomes d'hydrogène du groupe amino réagissent avec l'oxygène du groupe aldéhydique :



Cette synthèse montre que la quinoléine est un dérivé ortho du benzène ; il

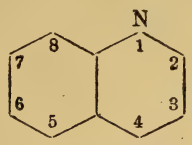
ne reste donc plus qu'à déterminer la constitution de l'anneau contenant l'azote. Or, par oxydation, il se forme un acide bibasique, l'*acide quinoléique*,  , qui, par distillation sur la chaux, donne de la pyridine. Aussi n'y a-t-il pas de doute que la quinoléine contienne un noyau benzénique et un noyau pyridique, qui ont deux atomes de carbone de communs. *La quinoléine est donc une naphtaline, dans laquelle un groupe* CH *en position* α *est remplacé par* N.

Le nombre des produits de substitution isomères est naturellement très grand dans ce cas; car les atomes de carbone combinés à de l'hydrogène diffèrent tous, les uns des autres, dans leur position vis-à-vis de l'atome d'azote. Aussi y a-t-il 7 dérivés monosubstitués isomériques possibles, et le nombre des dérivés bisubstitués à substituants égaux atteint déjà 21 ; le nombre des dérivés trisubstitués est encore plus grand, etc.

391. On possède trois méthodes pour la détermination des positions : la détermination relative des positions (**344**), l'oxydation et la synthèse de Skraup. Lorsqu'on soumet des dérivés de la quinoléine à l'oxydation, le noyau benzénique est, en général, détruit, tandis que le noyau pyridique reste intact. L'oxydation constitue donc un moyen qui permet de reconnaître quels sont les substituants contenus dans le noyau benzénique et quels sont ceux contenus dans le noyau pyridique. La synthèse de Skraup est un auxiliaire très précieux; car elle s'effectue non seulement avec l'aniline elle-même, mais aussi avec un grand nombre d'anilines substituées, par exemple avec des anilines alcoylées au noyau, des nitranilines, des aminophénols, etc. Dans tous les dérivés quinoléiques qui prennent ainsi naissance, les substituants doivent se trouver au noyau benzénique ; il est possible de déduire directement leur position de celle qu'ils occupent dans les anilines ortho- et parasubstituées. Car  ne peut donner que  ;  ne peut donner que  ; alors que  donne aussi bien  que  . En employant une aniline méta-

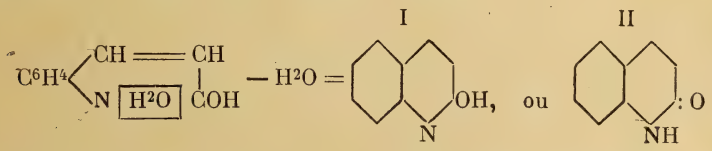
substituée, il faut donc s'attendre à la formation de deux isomères. La synthèse de Skraup permet, par conséquent, de préparer tous les quatre dérivés possibles, par substitution au noyau benzénique.

Le schéma suivant est très pratique pour désigner les dérivés quinoléiques :



Un grand nombre de *dérivés de la quinoléine* ont pu être préparés d'après la synthèse de Skraup, et quelques dérivés par substitution directe ; ainsi, on a pu préparer des acides sulfoniques par ce dernier procédé. On peut transformer ces derniers, par fusion à la potasse, en oxyquinoléines, et en chauffant avec du cyanure de potassium, en quinoléines cyanées ; celles-ci donnent, par saponification, des acides carboniques.

La 2-oxyquinoléine ou *carbostyrile* se prépare synthétiquement par élimination d'eau dans l'acide o-aminocinnamique :



acide o-aminocinnamique 2-oxyquinoléine (carbostyrile)

Le composé à l'état libre doit répondre à la formule II ; car la position de ses bandes d'absorption dans l'ultraviolet coïncide presque avec celle du dérivé méthylé à l'azote (**327**). Mais, étant donné que le carbostyrile possède le caractère phénolique, se dissout par exemple dans les alcalis et est reprécipité de cette solution par CO^2, il peut vraisemblablement e transformer dans la forme tautomère I.

II. Isoquinoléine, C^9H^7N.

392. L'isoquinoléine se rencontre dans le goudron de houille et en a été extraite au moyen de son sulfate difficilement soluble. C'est un liquide incolore, à odeur de quinoléine ; il bout à 237° et cristallise à + 21°.

Par oxydation, l'isoquinoléine donne de l'*acide cinchoméronique* et de l'acide phtalique :

acide cinchoméronique isoquinoléine acide phtalique

ce qui prouve la structure admise ci-dessus, structure qui, d'ailleurs, s'est trouvée confirmée par différentes synthèses.

III. Indol, C^8H^7N.

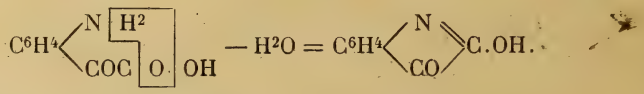
393. La relation entre l'indigo et l'indol se manifeste dans la série de transformations suivantes :

Lorsqu'on traite l'indigo, $C^{16}H^{10}O^2N^2$, par l'acide azotique, on obtient un produit d'oxydation, l'*isatine*, $C^8H^5O^2N$, qui a été aussi obtenue synthétiquement de la façon suivante : le chlorure d'o-nitrobenzoyle donne naissance, sous l'action de AgCN, à un nitrile et ce dernier, par saponification, à l'acide correspondant :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}COCl\ 1\\ NO^2\ \ 2\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.CN\\ NO^2\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.COOH\\ NO^2\end{matrix}\right..$$

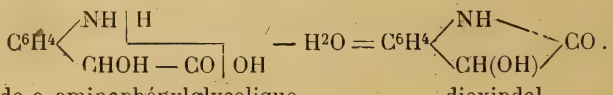
chlorure d'o-nitrobenzoyle — acide o-nitrobenzoylformique

L'acide amino qu'on obtient par réduction de cet acide, se transforme facilement en isatine par scission intramoléculaire d'une molécule d'eau :



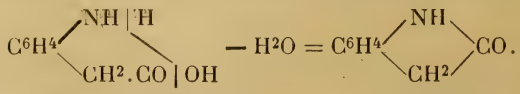
acide o-aminobenzoylformique — isatine

L'isatine est réduite par la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique en *dioxindol*, $C^8H^7O^2N$; il y a fixation de deux atomes d'hydrogène. Ce composé se forme aussi directement par soustraction d'eau dans l'acide o-aminophénylglycolique, qui, lui-même, est instable ; la constitution du dioxindol se trouve ainsi établie :



acide o-aminophénylglycolique — dioxindol

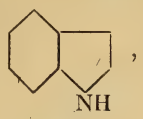
Par réduction prolongée du dioxindol au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique, on obtient de l'*oxindol*, C^8H^7ON, qui peut, de son côté, se préparer aussi par réduction de l'acide o-nitrophénylacétique :



acide o-aminophénylacétique — oxindol

L'oxindol, enfin, donne, par distillation avec de la poudre de zinc, de

l'*indol*, C^8H^7N, auquel il faut donc attribuer la formule de constitution $C^6H^4<\begin{matrix}NH\\CH\end{matrix}>CH$, qui peut aussi s'écrire ainsi :



indol

c'est-à-dire que l'*indol contient un noyau benzénique condensé avec un noyau pyrrolique*. L'indol présente, en effet, quelques propriétés du pyrrol ; ainsi, il n'est que très faiblement basique et se colore en rouge en présence d'acide chlorhydrique.

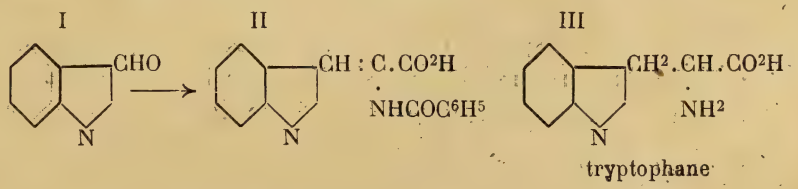
L'indol se trouve en petites quantités dans le goudron de houille et peut être extrait de la partie du goudron bouillant à 240-260°, en chauffant avec de la potasse caustique ; on l'obtient sous forme de dérivé potassique (métal fixé à l'azote).

Malgré son odeur désagréable, il est employé en parfumerie. Il est cristallisé et fond à 52°.

Le β-*méthylindol* ou *scatol* se rencontre dans les fèces humaines et en provoque principalement l'odeur désagréable. Il se forme au dépens des matières albuminoïdes par fusion à la potasse ou par putréfaction. On a également démontré son existence dans l'indigo du commerce.

Le *tryptophane*, qui est un produit de décomposition très important de l'albumine (**247**), est également un dérivé de l'indol et se prépare synthétiquement de la façon suivante :

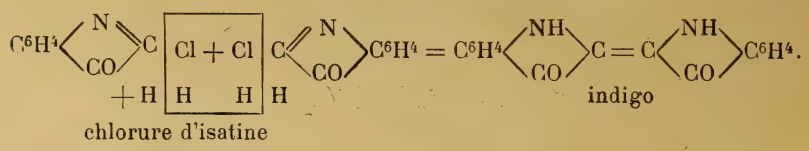
On traite l'indol par le chloroforme et la potasse en solution alcoolique. On obtient ainsi de l'aldéhyde β-indolique (I) :



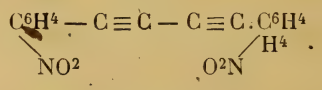
Cette aldéhyde peut être condensée avec de l'acide hippurique, en donnant un composé qui répond à la formule II (acide indoyl-benzoylamino-acrylique). Lorsqu'on traite celui-ci par le sodium et l'alcool, la double liaison fixe deux atomes d'hydrogène, en même temps que le groupe benzoyle est éliminé ; on obtient ainsi du tryptophane racémique (III).

La constitution de l'indigo se déduit de sa formation à partir du *chlorure d'isatine*, lequel s'obtient au moyen de l'isatine et PCl^5 et fournit de l'indigo

lorsqu'on le traite par la poudre de zinc et l'acide acétique :



La synthèse suivante démontre que, dans la formation de l'indigo, il y a, en effet, union entre les atomes de carbone des radicaux d'isatine. C'est qu'on peut aussi préparer l'indigo, en traitant l'*o-dinitrodiphényl-diacétylène* :



par l'acide sulfurique ; on réduit ensuite. Or, dans ce corps, la liaison de carbone existe déjà, alors qu'elle prend naissance dans la synthèse au moyen du chlorure d'isatine.

394. L'indigo est une matière colorante qui était déjà très estimée dans l'antiquité ; c'est une des plus belles matières colorantes bleues et, avec cela, il est très stable à la lumière, lavable et résistant aux acides aussi bien qu'aux alcalis. On l'extrait d'un certain nombre de plantes, principalement de l'*Indigofera tinctoria* et *I. leptostycha*, que l'on cultive en grand aux Indes, à Java, etc. Ces plantes contiennent un glycoside, l'*indican*, que l'on trouve surtout dans les feuilles.

L'indican est une substance cristallisée, qui répond à la composition $C^{14}H^{17}O^6N + 3H^2O$. A côté de ce glycoside, les feuilles contiennent une enzyme, qui devient — comme d'autres enzymes — inactive sous l'action de l'eau bouillante. Si l'on veut obtenir l'indican, il faut donc employer de l'eau *chaude*. Si l'on fait l'extraction au moyen d'eau froide, l'enzyme, qui passe également en solution, scindera le glycoside en glucose et en *indoxyle*, $C^6H^4 < \begin{matrix} NH \\ COH \end{matrix} > CH$; ce dernier est assez stable en solution faiblement acide, mais en solution faiblement alcaline, il est rapidement oxydé par l'oxygène de l'air avec formation d'indigo. On prépare l'indigo de la façon suivante : les feuilles des plantes que nous avons mentionnées sont recouvertes d'eau tiède dans des cuves à fermentation, dans lesquelles on les abandonne pendant quelques heures. L'extrait aqueux que l'on obtient est alors « battu », c'est-à-dire que le liquide est soumis à une action énergique de l'air par une roue munie de pelles en bois, dans le but d'oxyder l'indoxyle en indigo. Pour activer cette réaction, on alcalinise faiblement la liqueur en l'addition-

nant de chaux. La matière colorante se dépose en flocons ; on l'extrait par l'eau chaude et on la sèche ; elle est vendue dans le commerce sous forme de petits cubes.

L'indigo naturel du commerce contient, outre l'*indigotine* (bleu d'indigo) qui est la matière colorante proprement dite, le rouge d'indigo, le brun d'indigo et une substance gluante, la colle d'indigo. On peut extraire ces substances au moyen de l'eau, de l'alcool et des alcalis et les séparer ainsi de l'indigotine, qui est insoluble dans ces solvants.

Le prix élevé de l'indigo a fait qu'on a tenté un grand nombre d'essais en vue de préparer cette matière colorante par voie synthétique et de l'obtenir meilleur marché. La méthode suivante, employée maintenant dans l'industrie, permet à l'indigo artificiel de faire concurrence à l'indigo naturel.

A cela vient s'ajouter que le produit synthétique est de l'indigotine pure, ce qui, dans beaucoup de cas, a de l'avantage en teinturerie.

On combine d'abord l'acide anthranilique (acide o-aminobenzoïque), $C^6H^4\left\{\begin{matrix}NH^2\\CO^2H\end{matrix}\right.$, avec l'acide monochloracétique, de façon à obtenir de l'acide phénylglycinecarbonique :

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}NH\,\boxed{H+Cl}\,H^2C.CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right. \longrightarrow C^6H^4\left\{\begin{matrix}NH\,H^2\,C.\,CO^2\,H\\C\,O\,OH\end{matrix}\right.$$

Ce dernier se transforme, par fusion avec NaOH, en indoxyle, $C^6H^4<\begin{matrix}NH\\C(OH)\end{matrix}>CH$, qui est oxydé en solution alcaline par l'oxygène de l'air avec formation d'indigo.

Cette synthèse de l'indigo a pu être réalisée, lorsqu'on avait trouvé une méthode pour préparer l'acide anthranilique à un prix relativement peu élevé. On le prépare au moyen de la phtalimide (**336**) en partant de l'acide phtalique, qui s'obtient, lui-même, par oxydation de la naphtaline.

Une autre méthode part de l'aniline que l'on condense avec l'acide monochloracétique en phénylglycine, $C^6H^5NHCH^2.CO^2H$. En faisant fondre ce composé avec de l'amidure de sodium NH^2Na, on obtient de nouveau de l'indoxyle :

$$C^6H^4<\begin{matrix}NH\\\boxed{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}}\end{matrix}>\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix} \longrightarrow C^6H^4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>CH^2 + H^2O.$$

forme tautomère de l'indoxyle

L'indigotine est une poudre cristalline bleu foncé, qui devient d'un rouge cuivre par frottement. Elle peut être sublimée sans décomposition dans le vide ; aussi a-t-on pu déterminer sa densité de vapeur. On peut faire recris-

talliser l'indigotine dans le nitrobenzène ou dans l'aniline; l'acide acétique bouillant la dissout également. Elle est insoluble dans la plupart des autres dissolvants. Or, pour les usages de la teinturerie, il est nécessaire d'avoir la matière colorante en dissolution, afin de pouvoir en imbiber les étoffes que l'on veut teindre. A cet effet, on peut transformer l'indigo, en le sulfurant au moyen de l'acide sulfurique fumant, en acide indigosulfonique, qui est soluble dans l'eau. La teinture au moyen du bleu d'indigo lui-même, se fait depuis fort longtemps par la « cuve d'indigo ». Le bleu d'indigo est transformé, par réduction avec fixation de deux atomes H, en *blanc d'indigo*, $C^{16}H^{12}O^2N^2$; c'est un corps blanc cristallisé, qui possède le caractère d'un phénol; car il se dissout dans les alcalis. Sous l'action de l'oxygène de l'air, cette solution alcaline se transforme de nouveau en bleu d'indigo suivant l'équation :

$$C^{16}H^{12}O^2N^2 + O^2 = C^{16}H^{10}O^2N^2 + H^2O^2 \quad (\mathbf{391})$$

Si l'on trempe les tissus que l'on veut teindre dans la solution alcaline et qu'on les expose à l'air, il se forme aussitôt du bleu d'indigo au contact de la fibre, à laquelle il adhère très solidement.

Le mode de réduction de l'indigo est différent, selon qu'on veut teindre la laine, le coton ou la soie. Dans les deux premiers cas, la réduction au moyen de l'hydrosulfite (*Chimie Inorganique*, 82) s'impose. On ajoute un excès de lait de chaux à de l'hydrosulfite de zinc et précipite ainsi de l'hydroxyde de zinc. Puis on verse, dans la solution d'hydrosulfite de chaux, l'indigo maintenu en suspension dans l'eau et chauffe à 60°; on obtient ainsi, en quelques instants, une solution alcaline très concentrée de blanc d'indigo, qu'on étend convenablement d'eau pour les usages de la teinturerie.

L'indigo est le représentant le plus ancien et toujours encore le plus important des *colorants à la cuve*. On entend par là des pigments insolubles dans l'eau, qui se transforment par réduction alcaline en hydrodérivés solubles, possédant la propriété de pouvoir être extraits de leurs solutions par la fibre végétale et animale. Par l'oxydation qui suit, le pigment insoluble est alors mis en liberté dans la fibre et celle-ci se trouve ainsi parfaitement teinte.

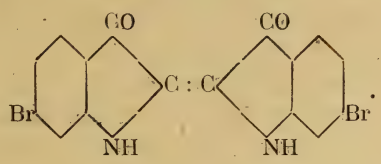
Étant donné que dans ce procédé la préparation de la fibre, telle que le mordançage, n'est pas nécessaire, que de plus, la préparation de la cuve ainsi que la teinture a lieu généralement à température élevée, il s'ensuit que ce procédé de teinture présente de grands avantages sur d'autres. Les colorants ainsi obtenus sont généralement très purs.

On connaît des colorants à la cuve qui dérivent de l'indigo et d'autres qui sont parents à l'anthraquinone. Parlons ici seulement des premiers. On les groupe sous le nom d'*indigoïdes*; ils renferment tous le groupe chromogène —CO.C:C.CO—.

Si l'on substitue dans l'indigo les atomes H des noyaux benzéniques par des

halogènes, seule la substitution des atomes H en position para vis-à-vis des groupes CO aura une influence notable sur la couleur.

L'indigo dibromé symétrique est la célèbre *pourpre antique* qui, dans l'antiquité déjà, servait à teindre les étoffes précieuses et se retirait alors des mollusques (Murex brandaris), qui sécrètent une substance incolore, devenant matière colorante sous l'action de la lumière :



Le thioindigo contient, au lieu des groupes NH, deux atomes de soufre ; il est bleu rougeâtre. D'autres substitutions encore permettent de modifier la couleur de telle façon, que l'on peut obtenir ainsi toutes les colorations.

Alcaloïdes.

395. Par alcaloïdes on entend des substances particulières de caractère basique et de composition souvent très complexe, substances qui sont produites par des plantes. De même qu'on a dû faire entrer les acides végétaux dans différentes classes de composés (acides monobasiques ou polybasiques aliphatiques et aromatiques), de même on a trouvé ici que les différents alcaloïdes appartenaient à des classes très différentes ; beaucoup d'entre eux peuvent se déduire de la *pyridine* (quinoléine et isoquinoléine). La plupart des alcaloïdes sont solides et cristallisés ; ils ont un point de fusion déterminé, mais ne distillent pas sans se décomposer, sauf quelques-uns qui, à température ordinaire, sont liquides (nicotine, coniine). La solution des alcaloïdes présente fréquemment un spectre d'absorption caractéristique (cocaïne) ou de la fluorescence (quinine).

Un grand nombre d'entre eux sont optiquement actifs, lévogyres ; exceptionnellement on en rencontre qui sont dextrogyres. Parmi les composés optiquement inactifs, il y en a qui sont racémiques (atropine). Ils sont alcalins et possèdent une saveur amère ; généralement, ils sont peu solubles dans l'eau, mais plus ou moins solubles dans l'éther et facilement dans l'alcool. La plupart ne sont pas dissous par les alcalis, mais par les acides avec formation de sels en partie bien cristallisés.

Un grand nombre d'alcaloïdes sont précipités en solution aqueuse (ou acide) par certains réactifs ; ces *réactifs généraux des alcoloïdes* sont, entre autres, le tanin, l'acide phosphomolybdique, l'iodure double de mercure et de potassium, $KI.HgI^2$. L'identification des alcaloïdes se fait souvent (indé-

pendamment de l'analyse élémentaire, du point de fusion et des autres propriétés physiques) par l'examen microscopique de leurs cristaux, ainsi que de leurs sels, et grâce à leur action physiologique ; car la plupart des alcaloïdes sont des poisons violents.

On emploie souvent du thé fort comme contrepoison, celui-ci contenant du tanin, qui précipite l'alcaloïde et le rend ainsi inoffensif.

Pour quelques alcaloïdes on connaît des réactions colorées très caractéristiques (par exemple pour la quinine et la strychnine) ; bien que leur mécanisme chimique soit encore inconnu, elles sont parfaitement aptes à en déceler des traces avec sûreté.

La constitution très complexe d'un grand nombre d'alcaloïdes a rendu très difficile la détermination de leur structure, de sorte qu'aujourd'hui encore, après un siècle d'étude assidue, la structure de plusieurs alcaloïdes ne peut être établie définitivement.

Quand on examine les alcaloïdes, il faut établir d'abord quel est le groupe atomique le plus simple (OH, OCH^3, CH^3, CO etc.) qui se trouve dans leur molécule ; ensuite il faut chercher à quel noyau ou quel squelette carbone-azote ces groupes sont fixés. En ce qui concerne le premier point, on a trouvé que la plupart des alcaloïdes étaient des amines tertiaires, par conséquent donnaient des produits d'addition avec l'iodure de méthyle. Beaucoup d'alcaloïdes renferment des éthers d'acides ou des groupements méthoxyles ; les premiers peuvent être éliminés par saponification (en chauffant avec des bases ou des acides), les seconds en chauffant avec de l'acide iodhydrique, avec formation d'iodure de méthyle. Les groupes hydroxyles peuvent être caractérisés par les méthodes habituelles (au moyen des chlorures d'acides ou de l'anhydride acétique). Pour examiner le noyau, on essaie de le décomposer ; dans cette opération, les oxydants énergiques ($KMnO^4$, $K^2Cr^2O^7$, HNO^3), la distillation sur la poudre de zinc ou la fusion alcaline ont rendu de bons services.

396. *État naturel des alcaloïdes.* Ils sont répandus dans tout le règne végétal ; mais leur existence dans les différentes familles de plantes est très irrégulière. C'est dans les dicotylédones qu'on les rencontre le plus fréquemment ; certaines familles, telles que les papavéracées, les solanacées, les ranunculacées sont très riches en alcaloïdes. Il est très rare qu'une plante ne contienne qu'un seul alcaloïde ; presque toujours ils existent à plusieurs (jusqu'à vingt) l'un à côté de l'autre et ont alors des liens chimiques très étroits.

Les alcaloïdes peuvent exister dans toutes les parties des plantes ; ils se

forment notamment dans les tissus qui subissent un développement énergique. De là ils émigrent vers les autres parties (racine, écorce), etc., où ils sont emmagasinés. Ils n'existent jamais à l'état libre dans les plantes, mais toujours combinés aux acides, tels que l'acide oxalique, malique, succinique, etc.

L'*extraction des alcaloïdes des plantes* se fait généralement de la façon suivante : on place les plantes, finement coupées en morceaux, dans un vase en forme d'entonnoir (appareil à déplacement), dont le tube à écoulement est bouché par un léger tampon de coton de verre, de charpie, etc. ; on y verse ensuite de l'eau acidulée, qui traverse lentement la couche épaisse de la matière qu'on veut extraire et vient tomber goutte à goutte dans une fiole. Généralement, l'alcaloïde passe en solution en même temps que des matières colorantes, des hydrates de carbone, des sels inorganiques, etc. Lorsque l'alcaloïde est volatil ou difficilement soluble, on peut alcaliniser la liqueur acide et, dans le premier cas, entraîner la base par la vapeur d'eau, dans le second cas l'obtenir par filtration. Il faut toujours encore pousser la purification plus loin, en répétant la cristallisation de l'alcaloïde libre ou d'un de ses sels.

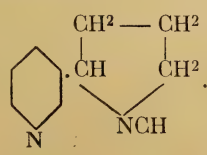
La *classification* des alcaloïdes se fait le mieux en se basant sur la structure chimique. Pictet les classe de la façon suivante :

I. *Bases aliphatiques* : méthylamine, choline, bétaïne, muscarine.

II. *Bases pyrrolidiques* (**387**) : la pyrrolidine elle-même, trouvée dans le tabac et l'opium.

III. *Dérivés pyridiques* : pipérine (**384**), *coniine*, $C^8H^{17}N$. Nous avons déjà parlé de la synthèse de ce composé (**384**). La coniine se rencontre dans la ciguë (*Conium maculatum*). C'est un liquide incolore, qui bout à 167° ; il se dissout peu dans l'eau et est très vénéneux. Il possède une odeur désagréable, étourdissante et une saveur extrêmement forte.

La *nicotine*, $C^{10}H^{14}N^2$, se trouve dans les feuilles et dans les graines de tabac, combinée à l'acide malique et à l'acide citrique. C'est un liquide incolore, huileux, lévogyre, qui se dissout facilement dans l'eau et possède une odeur de tabac ; cette odeur se manifeste toutefois bien moins au produit fraîchement distillé qu'à un produit déjà ancien. La nicotine bout à 246°,7 ; elle est très vénéneuse. Elle brunit à l'air. On attribue maintenant à la nicotine la formule de constitution suivante :



c'est-à-dire qu'elle contient un noyau pyrrolique hydrogéné, qui est méthylé à l'atome d'azote, et un noyau pyridique β-substitué. La formule apprend, en outre, que la nicotine est une base ditertiaire et qu'elle fournit de l'acide nicotique par oxydation au moyen du permanganate. On a réussi à préparer la nicotine synthétiquement et à confirmer ainsi la constitution indiquée ci-dessus. Dans la synthèse on obtient également la nicotine dextrogyre, qui est bien moins vénéneuse que la nicotine lévogyre naturelle et qui produit aussi d'autres effets physiologiques (**219**).

Lorsqu'on mélange la nicotine à un volume égal d'eau, elle se dissout et l'on obtient un liquide visqueux et gluant, analogue à la glycérine. En le chauffant il se trouble et se sépare en deux couches; la couche supérieure est une solution saturée de nicotine dans l'eau, la couche inférieure une solution saturée d'eau dans la nicotine.

En examinant systématiquement les mélanges nicotine-eau en différentes proportions et à différentes températures, on arrive au résultat suivant : Au-dessous de 60° et au-dessus de 208° les deux liquides se mélangent en toutes proportions. Entre ces deux températures la solubilité réciproque est limitée. Si l'on représente ces solubilités graphiquement, on obtient une courbe fermée (fig. 86), à l'intérieure de laquelle il y a séparation et en dehors de laquelle il y a mélange en toutes proportions.

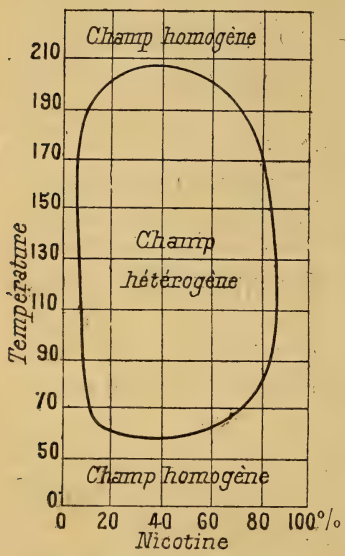
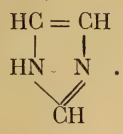


Fig. 86. Système eau-nicotine.

Ainsi, par exemple, si l'on ajoute à de l'eau à 90° des quantités croissantes de nicotine, celle-ci commencera par se dissoudre; puis vers 6 0/0 il se formera deux couches; vers 82 0/0 tout redeviendra homogène. D'autre part, lorsqu'on chauffe une solution à 60 0/0 de nicotine et à 40 0/0 d'eau, on observera vers 60° une séparation; en chauffant (en tube scellé bien entendu) vers 200°, il se produit de nouveau de l'homogénéité.

A propos de quelques autres bases, comme la β-picoline et les méthylpipéridines, on a observé le même phénomène en présence de l'eau. Mais, dans la plupart des cas de miscibilité limitée des liquides la courbe fermée n'est pas entièrement réalisable. Ainsi, dans le mélange phénol-eau on n'obtient que la partie supérieure parce que bien avant que l'homogénéité ne se produise à basse température, il y a séparation de l'un des composants (phénol) à l'état solide. Dans le mélange triméthylamine-eau par contre, seule la partie inférieure est réalisable, parce que la température critique de l'un des composants est déjà atteinte avant que l'homogénéité des liquides ne se produise.

IV. *Dérivés de l'imidazol* : L'imidazol lui-même répond à la formule :

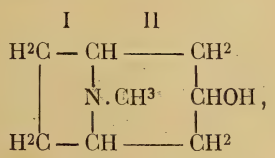


A ce groupe appartient l'allantoïne (**266**), un produit de décomposition de l'acide urique, que l'on rencontre, entre autres, dans la betterave.

V. *Alcaloïdes renfermant des anneaux pyrrolidiques et pipéridiques condensés* : L'*atropine*, $C^{17}H^{23}O^3N$, se rencontre dans la belladone (*Atropa belladona*) et dans les graines du datura (*Datura stramonium*). Elle cristallise en petites aiguilles ou prismes, elle fond à 115°,5 et est très vénéneuse. Elle est employée en ophtalmologie grâce à ses effets « mydriatiques » : quelques gouttes d'une solution diluée d'atropine versées dans l'œil provoquent l'élargissement de la prunelle. L'atropine est optiquement inactive. Chauffée avec de l'acide chlorhydrique ou de la lessive de soude à 120°, elle se scinde en fixant de l'eau et donne ainsi de la *tropine* et de l'*acide tropique* :

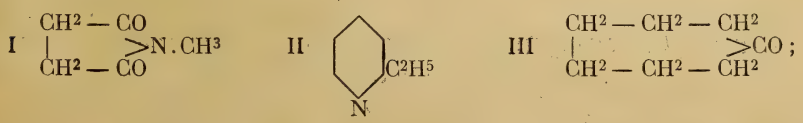
$$\underset{\text{atropine}}{C^{17}H^{23}O^3N} + H^2O = \underset{\text{tropine}}{C^8H^{15}ON} + \underset{\text{acide tropique}}{C^9H^{10}O^3}.$$

On peut la régénérer en traitant ces produits de décomposition par l'acide chlorhydrique. L'atropine doit donc être considérée comme un éther-sel, comme tropate de tropine. La constitution de l'acide tropique est connue : c'est de l'acide α-phényl-β-oxypropionique $CH^2OH.CH(C^6H^5).CO^2H$; la tropine répond à la constitution suivante :



c'est-à-dire qu'elle consiste en une chaîne heptacarbonée, contenant une liaison centrale azotée (un « pont »).

Cette formule rend compte des produits de décomposition de la tropine ; ce sont : 1° le méthylsuccinimide (I), qui prouve l'existence d'un noyau pyrrolidique :



2° la *tropidine*, que l'on obtient en chauffant la tropine avec de la potasse ou de l'acide sulfurique étendu ; il y a élimination d'eau :

$$\underset{\text{tropine}}{C^8H^{15}ON} - H^2O = \underset{\text{tropidine}}{C^8H^{13}N}.$$

On peut transformer cette tropidine en α-éthylpyridine (II), ce qui prouve qu'il existe une chaîne pyridique dans la tropine.

L'ecgonine (voir plus bas), qui est une tropine carboxylée, peut être décomposée en subérone (III) ; ceci démontre l'existence d'une chaîne heptacarbonée dans la molécule de tropine. Les méthodes habituelles ont permis d'établir que la tropine était une base tertiaire et contenait un groupe hydroxyle.

La *cocaïne* $C^{17}H^{24}O^4N$. Dans les feuilles de coca (Erythroxylon Coca) on rencontre différents alcaloïdes, parmi lesquels la *cocaïne* est le plus connu; elle est utilisée pour produire l'anesthésie locale. Elle est cristallisée, facilement soluble dans l'alcool et fond à 98°. Lorsqu'on la chauffe en présence des acides forts, il y a élimination d'un groupe benzoyle et d'un groupe méthyle, et on obtient l'*ecgonine*, $C^9H^{15}O^3N$; aussi attribue-t-on à la cocaïne la formule : $C^9H^{13}O^2N \left\{ \begin{matrix} OCH^3 \\ COC^6H^5 \end{matrix} \right.$.

La cocaïne peut être régénérée en benzoylant et méthylant l'ecgonine.

VI. *Dérivés de la purine :* xanthine, caféine, théobromine (**267**).
VII. *Amines aromatiques :* hordénine, tyramine (**343**).
VIII. *Dérivés de l'indol :* strychnine (voyez ci-dessous).
IX. *Dérivés de la quinoléine :* quinine (voyez-ci-dessous).
X. *Dérivés de l'isoquinoléine :*

La *quinine*, $C^{20}H^{24}O^2N^2$. Dans les écorces de nombreuses espèces de quinquinas et dans les écorces de rémijia on trouve un grand nombre d'alcaloïdes, dont 24 ont pu être isolés; mais elles en contiennent probablement davantage. Parmi ces alcaloïdes, la quinine occupe le premier rang, grâce à son action fébrifuge et comme remède spécifique contre la malaria. Parmi les autres alcaloïdes, la *cinchonine*, $C^{19}H^{22}O^2N^2$, est le plus important : ses effets sont analogues à ceux de la quinine, mais à un degré moindre.

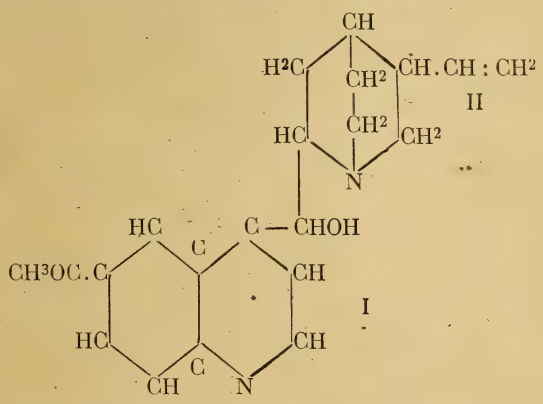
En dehors des alcaloïdes, les écorces de ces arbres contiennent différents acides (l'acide quinique, l'acide quinovique, etc.) et des composés indifférents (la quinovine, le rouge de quinquina, etc.).

La quinine est peu soluble dans l'eau, elle est lévogyre; à l'état anhydre

elle fond à 177°; lorsqu'elle contient trois molécules d'eau de cristallisation, à 57°.

Les solutions des sels de quinine présentent une superbe fluorescence bleue, propriété qui peut servir à caractériser la quinine. Voici encore une autre réaction sensible : à une solution de quinine on ajoute de l'eau de chlore, puis un excès d'ammoniaque; le liquide se colore en vert émeraude.

On connaît aujourd'hui la structure de la quinine et lui attribue maintenant la formule de constitution suivante :



entre autres, celle-ci rend compte des propriétés suivantes de la quinine :

Par fusion avec de la potasse on obtient de la quinoléine, de la p-méthylquinoléine (lépidine), de la p-méthoxyquinoléine, qui proviennent de la fraction I de la formule, puis de la β-éthylpyridine qui est fournie par la fraction II de la molécule; par oxydation on obtient de l'acide α-β-γ-pyridinetricarbonique, qui provient également de la fraction I.

De plus, la quinine est une base bitertiaire; elle contient un groupe hydroxyle et un groupe méthoxyle et, d'après ses propriétés d'addition, une double liaison de carbone. Étant donné que par oxydation elle perd deux atomes d'hydrogène et fournit une cétone, elle doit renfermer le groupe CHOH des alcools secondaires.

397. La *strychnine*, $C^{21}H^{22}O^2N^2$. Dans la noix vomique, la graine de *Strychnos nux vomica*, ainsi que dans d'autres espèces de strychnos il existe trois alcaloïdes : la *strychnine*, la brucine et la *curarine*, qui sont des poisons violents.

La structure de la curarine est encore peu connue, mais ses propriétés physiologiques sont bien étudiées; en faibles doses déjà elle provoque la paralysie complète.

Par contre, la strychnine, et la brucine provoquent déjà en petite quan-

tité la rigidité convulsive des muscles; on emploie la curarine comme contre-poison. La strychnine est utilisée en médecine comme excitant du système nerveux.

La strychnine fond à 265°, elle forme des cristaux prismatiques incolores et est presque insoluble dans l'eau. C'est une base tertiaire monovalente; seul un de ses deux atomes d'azote a des propriétés basiques. Fondue avec de la potasse, la strychnine fournit de la quinoléine et de l'indol; par distillation sur la chaux, elle donne de la β-picoline (**383**). En la chauffant avec de la poudre de zinc, on a obtenu, entre autres, du carbazol (**374**).

Voici une réaction très caractéristique de la strychnine : on dissout la substance dans l'acide sulfurique concentré et y ajoute une parcelle de bichromate de potassium ou mieux encore de sesquioxyde de cérium. On voit alors se former tout autour des traînées bleues.

398. La *morphine*, $C^{17}H^{19}O^3N$, est l'alcaloïde le plus anciennement connu et, à côté de la quinine, la base végétale la plus importante. Elle a été extraite, en 1806, de l'opium, c'est-à-dire du suc laiteux provenant de l'évaporation des pavots non mûrs (*Papaver somniferum*). C'est un mélange extrêmement complexe qui contient, entre autres, du caoutchouc, des graisses, des résines, de la gomme, des sucres, des matières albuminoïdes, des sels minéraux, quelques acides organiques, etc., à côté d'un grand nombre d'alcaloïdes. Parmi les vingt alcaloïdes qu'on a caractérisés dans l'opium, c'est la morphine qui s'y trouve le plus abondamment; l'opium contient environ 10 °/₀ de cet alcaloïde. La *codéine* est un éther monométhylique, la *thébaïne* un éther diméthylique de la morphine.

La morphine est cristallisée, fond à 230° en se décomposant et est peu soluble dans l'eau; elle est inodore et possède des propriétés calmantes et narcotiques. Les réactions de la morphine permettent de conclure que l'un des trois atomes d'oxygène s'y trouve fixé à l'état d'hydroxyle phénolique (solubilité dans les alcalis), un second à l'état d'hydroxyle alcoolique et le troisième comme dans un éther. Par distillation sur la poudre de zinc on obtient du phénanthrène, $C^{14}H^{10}$, de sorte que la formule de la morphine peut s'écrire de la façon suivante :

$$C^{17}H^{19}O^3N = C^3H^{16}N\,[C^{14}]\,[O]\,[OH]\,[HOH].$$

Lorsqu'on traite par l'iodure de méthyle en solution alcaline, l'hydroxyle phénolique est méthylé d'une part, et d'autre part, l'azote fixe CH^3I. Par conséquent, la morphine est une base monoacide tertiaire. Le produit que l'on obtient est identique à l'iodométhylate de la codéine. Lorsqu'on le chauffe avec une solution aqueuse de soude, il y a départ de HI et il se

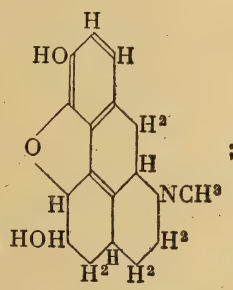
forme, en même temps, une nouvelle base tertiaire à même nombre d'atomes de carbone, base connue sous le nom de *méthylmorphiméthine :*

$$C^3H^{15}N[C^{14}][O][OCH^3][HOH] - HI = C^3H^{14}N[C^{14}][O][OCH^3][HOH].$$

$$\underset{\text{iodométhylate de codéine}}{I\ CH^3} \qquad \underset{\text{méthylmorphiméthine}}{CH^3}$$

Lorsqu'on chauffe ce composé en présence d'anhydride acétique, il se scinde en une partie azotée et une partie non azotée. Cette dernière est l'éther monométhylique d'un dioxyphénanthrène; en poussant la méthylation plus loin, on peut le transformer en diméthylmorphol qui a été préparé synthétiquement (**380**); sa constitution se trouve donc ainsi établie. Quant à la partie azotée, on a reconnu que c'était de l'oxyéthyldiméthylamine, $CH^2OH.CH^2.N(CH^3)^2$.

Si l'on combine ces faits à un grand nombre d'autres constatations, on est amené à assigner à la morphine la formule de constitution suivante :



;

il faut la considérer provisoirement comme la vraie formule; d'après elle, la morphine serait un dioxyphénanthrène partiellement hydrogéné, renfermant un oxygène combiné comme dans un éther et fixé à un noyau pyridique hydrogéné et méthylé à l'azote.

La *narcotine*, $C^{22}H^{23}O^7N$, est, avec la morphine, un constituant de l'opium (environ 6 °/₀). Elle est cristallisée, fond à 176° et est moins vénéneuse que la morphine; elle n'est qu'une base faible (tertiaire), ses sels étant facilement hydrolysés. La narcotine contient trois groupes oxyméthyles; on peut donc aussi l'écrire de la façon suivante : $C^{19}H^{14}O^4N(OCH^3)^3$. Le composé $C^{19}H^{14}O^4N(OH)^3$ porte le nom de *nor-narcotine*. Par fixation d'eau, la narcotine se scinde en anhydride de l'acide méconique $C^{10}H^{10}O^4$ et en *cotarnine*, $C^{12}H^{13}O^3N$, que le brome transforme en pyridine dibromée. La cotarnine est un dérivé de l'isoquinoléine.

XI. *Alcaloïdes de structure inconnue;* par exemple : l'aconitine, la colchicine, la cytisine, etc.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES NOMS CITÉS

Les chiffres indiquent les pages.

A

Abaissement du point de congélation, 15, 17.
Acétaldéhyde, 132, 209.
Acétaldéhyde-ammoniaque, 126.
Acétals, 127, 171, 233.
Acétamide, 117.
Acétanilide, 364, 366.
Acétates, 103.
Acétate d'aluminium, 103.
— d'argent, 97.
— ferrique, 103.
— d'isoamyle, 112.
— de mercurephényle, 395.
— de méthyle, 116.
— de plomb, 103.
Acétification rapide, 101.
Acétonamines, 134.
Acétone, 121, 134.
Acétonitrile, 93.
Acétonylacétone, 233, 276.
Acétophénone, 389.
Acétyle, 99.
Acétylacétone, 232.
Acétylène, 147, 149.
Acétylidène bromé, 154.
Acétylmésidine, 444.
Acétylphénétidine, 419.
Aci- (préfixe), 397.
Acidalbumine, 298.
Acide acétique, 101, 134, 201, 206.
— acétylacétique, 211, 274.
— acétylcoumarique, 439.
— acétylènecarbonique, 197.
— acétylènedicarbonique, 197, 198.
— aconitique, 199.
— acrylique, 155, 157, 162, 287.
— adipique, 182, 454, 489.
Acides-alcools, 205.
— alcoylnitroliques, 87, 398.
Acides alcoylsulfuriques, 71.
— aldéhydiques, 272.
Acide allocinnamique, 402.
— amidobarbiturique, 331.
— aminés, 285.
— aminoacétique, 288.
— aminobenzènesulfonique, 418.
— aminobenzoïque, 433.
— aminocinnamique, 515.
— aminoglutarique, 290, 303.
— aminoisobutylacétique, 289.
— aminophénylarsinique, 419.
— aminophénylglycolique, 518.
— aminopropionique, 289.
— aminosuccinique, 290.
— aminovalérianique, 303.
— amique, 185.
— amylsulfurique, 71.
— angélique, 157.
— anthranilique, 433, 521.
— antitartrique, 215, 219, 220.
— arabonique, 242.
— aspartique, 290, 301, 305.
— azélaïque, 160, 182.
— azulmique, 310.
— barbiturique, 331.
— béhénolique, 203.
— benzènediazoniumsulfonique, 419.
— benzènedisulfonique, 403.
Acides benzènesulfoniquessubstitués, 406.
Acide benzilique, 481.
— benzoïque, 383, 426.
Acides benzoïques halogénés, 425.
— benzoïques substitués, 425.
Acide benzoylbenzoïque, 492.
— benzoylformique, 263.
Acides bibasiques (tableau des), 182.
— bibasiques saturés, 181.
Acide brassidique, 160, 203.
— brassylique, 182.
— bromérucique, 203.

Acide bromobenzènesulfonique, 406.
— bromopropionique, 293.
— bromosulfonique, 441.
— butyrique, 98, 103, 109.
— butyrique de fermentation, 104.
— camphorique, 469.
— camphoronique, 469.
— caprinique, 98.
— caprique, 160, 275.
— caproïque, 98.
— caprylique, 98.
— carbamique, 325.
— carbolique, 361.
— carbonique, 319.
— carboniques hydroaromatiques, 458.
Acides cétoniques, 272, 277.
Acide cétostéarique, 161.
— chélidonique, 282.
— chitonique, 271.
— chlorobenzoïque, 425.
— chlorosuccinique, 291.
— cinchoméronique, 517.
— cinnamique, 402.
— citrique, 228.
— coumarique, 439.
— coumarinique, 439.
— crotonique, 129, 156, 157.
— cyanacétique, 186.
— cyanhydrique, 124, 205, 310.
— cyanique, 313.
— cyanobenzoïque, 434.
— cyanurique, 313, 318.
— décaméthylène-dicarbonique, 182.
— déhydromucique, 507.
Acides dialcoylphosphiniques, 89.
Acide diaminocapronique, 290.
— diaminotrioxydodécanique, 303.
— dibromolévulique, 277.
— dibromosuccinique, 214.
— dichloracétique, 201, 202.
— dinitronaphtolsulfonique, 487.
— diphénique, 473.
— dodécaméthylènedicarbonique, 182.
— élaïdique, 160.
— ellagique, 431.
— érucique, 156, 203.
— éthanetricarbonique, 188.
— éthylènelactique, 211.
— éthylglycolique, 206.
— éthylsulfonique, 78.
— éthylsulfurique, 71.
— formique, 99.
— fuchsine-sulfureux, 257.
— fulminique, 317.
— fumarique, 192, 194, 222.
Acide fumarique bromé, 196.
— galactonique, 240.
— gallique, 411, 429.
— galloylgallique, 431.
— géranique, 162, 163.
— gluconique, 243.
— glucosamique, 272.
— glutamique, 303, 305.
— glutarique, 182, 189.
— glycérique, 174.
— glycolique, 205, 206, 207.
— glyoxylique, 272.
Acides gras, 98.
— — supérieurs, 105.
Acide heptylique, 98, 275.
— hexahydrobenzoïque, 455.
Acides hexoniques, 235.
Acide hippurique, 288.
— hydrazinoacétique, 295.
— hydroxamique, 88.
— indigosulfonique, 388.
— isobutyrique, 103, 206, 469.
— isocamphorique, 469.
— isocinnamique, 402.
— isocrotonique, 158.
— isocyanique, 314.
— isocyanurique, 318.
— isodibromosuccinique, 195, 196.
— isonicotique, 504.
— isophtalique, 436.
— isopurpurique, 408.
— isosaccharique, 271.
— lactique, 206.
— lactobionique, 254.
— lévulique, 164, 248, 276.
— lyxonique, 249.
— maléique, 192, 197, 221.
— maléique bromé, 196.
— malique, 193, 214.
— malonique, 186.
— maltobionique, 254.
— mannonique, 247, 248.
— mannosaccharique, 247.
— margarique, 98, 159.
— mellique, 437.
— mésitylénique, 444.
— mésotartrique, 220.
— mésoxalique, 277.
— métacrylique, 159.
— métanitrobenzène-sulfonique, 406.
— méthanetétracarbonique, 199.
— méthanetricarbonique, 199.
— méthylbutylacétique, 246.
— méthylcyclohexylidène-acétique, 458.
— méthyléthylacétique, 187, 210.
— méthyléthylmalonique, 187, 210.

Acides minéraux (éthers-sels des), 70.
— monoalcoylphosphiniques, 89.
Acide monobromacétique, 201.
— monobromérucique, 203.
Acides monocarboniques aromatiques, 383.
Acide monobromacétique, 201.
— monochloracétique, 201, 202, 207.
— monoiodacétique, 201.
Acides monosulfoniques, 358, 485.
Acide mucique, 248, 507.
— naphtionique, 487.
— naphtoïque, 485.
— naphtoltrisulfonique, 487.
— naphtylaminesulfonique, 487.
— nicotique, 504, 526.
Acide nitrobenzoylformique, 518.
— nitrophtalique, 442.
— nonanedicarbonique, 182.
Acides non saturés, 402.
Acide nonylique, 98.
— nucléique, 299.
— oléique. 105, 157, 159.
— orthoacétique, 102.
— orthophtalique, 484.
— orthosulfobenzoïque, 426.
— oxalique, 182, 183.
— oxamique, 186.
— oxybenzoïque, 429.
— oxybutyrique, 129, 207, 211.
— o-oxycinnamique, 439.
— oxyisobutyrique, 206.
— oxyphénylpropionique, 438.
— oxypropionique, 206, 208, 211.
— oxypyrrolidinecarbonique, 303
— oxystéarique, 161.
— palmitique, 98, 105.
— parabanique, 329.
— paraphénolsulfonique, 416.
— paraphénylglycolique, 399.
— paratartrique, 214, 219.
— pélargonique, 134, 160.
Acides pentoniques, 235.
Acide périnaphtaline-dicarbonique, 484.
— phénanthrènecarbonique, 498.
— phénolsulfonique, 409.
— phénylacétique, 399.
— phénylarsinique, 394.
— phénylènedisulfonique, 410.
— phénylglycinecarbonique, 521.
— phénylglycolique, 225, 399.
— phénylisocrotonique, 483.
— phénylnitrocinnamique, 498.
— phénylphosphinique, 394.
— phénylpropiolique. 401, 402.
— phosphénylique, 394.
— phospho-tungstique, 297.
— phtalaminique, 433.
Acides phtaliques, 425, 433.
Acide picolique, 504.
— picrique, 297, 404, 407, 446.
— pimélique, 182.
— pinique, 468.
— pinonique, 468.
— pipérique, 440, 503.
Acides polybasiques, 181.
Acide ω-α-ω'-propanetricarbonique, 199.
— propiolique, 161.
— propionique, 58, 93, 98, 108, 201.
— propionique β-iodé, 201, 202.
— protocatéchique, 428.
— pseudourique, 331.
— purpurique, 330.
— pyridinecarbonique, 504.
— pyrotartrique, 218.
— pyrrolidinecarbonique, 303.
— pyromellique, 437.
— pyromucique, 506, 507, 508.
— pyruvique, 218, 273.
— quinique, 528.
— quinoléique, 504, 505, 516.
— quinovique, 528.
Acide racémique, 214.
Acides renfermant du carboxyle dans la chaîne latérale, 399.
Acide rosolique, 478.
— rubérythrique, 494.
— saccharique, 243.
— salicylique, 427.
— sarcolactique, 209.
— sébacique, 182.
— stéarique, 98, 105, 159.
— stéarolique, 160.
— styphnique, 410.
— subérique, 182.
— succinique, 55, 182, 188.
— succinique dibromé, 195.
— sulfanilique, 416, 418, 419.
Acides sulfiniques, 78.
— sulfobenzoïques, 426.
Acide sulfocyanique, 315.
Acides sulfoniques, 78, 358.
— sulfoniques aromatiques, 349, 353.
— tanniques, 297, 431.
— tartriques, 214.
Acide tartrique droit, 217.
— — gauche, 219.
— — racémique, 219.
— tartronique, 174, 213.
— téréphtalique, 437.
— tétraméthylsuccinique, 200.
— tétraméthylurique, 334.
— tétrolique, 161.
— thiocyanique, 315.
Acides thiophéniques, 512.

Acide tiglique, 157.
Acides toluyliques, 399.
— tribasiques, 199.
Acide tricarballylique, 199.
— trichloracétique, 201, 202.
— triméthylacétique, 173, 200.
— triméthylsuccinique, 469.
— trioxyglutarique, 242, 250.
— trithiocarbonique, 321.
— tropique, 399, 527.
— undécylénique, 157.
Acides uramiques, 329.
Acide urique, 329.
— uvitique, 273.
— valérianique, 98, 109, 187.
— vinylacétique, 158.
— violurique, 331.
— xanthochélidonique, 282.
— xanthogénique, 321.
— xylonique, 242, 249.
Acidum racemicum, 220.
— tannicum, 432.
Aconitine, 531.
Acroléine, 155, 162, 175, 515.
Acroléine-ammoniaque, 162.
Acrose, 240.
Activité optique, 62.
Adipate de chaux, 454.
Adrénaline, 440.
Alanine, 289, 305.
Albuminates, 297, 298.
Albumines, 298.
Albumine (structure de la molécule d'), 302.
Albuminoïdes, 298, 300.
Albumose, 298.
Alcaloïdes, 523.
Alcool, 49.
— absolu, 56.
— allylique, 155, 175.
Alcools amyliques, 52, 53, 61.
— aromatiques, 400.
Alcoolates, 66.
Alcoolate de chloral, 233.
— de sodium, 50, 66.
Alcool benzylique, 387, 400.
Alcools butyliques, 52, 53, 60.
Alcool cétylique, 65.
— cinnamique, 401.
Alcools divalents, 171.
Alcool éthylique, 55.
Alcools, formule de Sydney-Yung, 53.
Alcool furfurique, 506.
— heptylique, 53.
— hexylique, 53.
— isopropylique, 115, 175.
— méthylique, 54.
— myricylique, 65.
Alcools non saturés, 154.
Alcools. Modes de formation et constitution. 49.
— Nomenclature et isomérie, 51.
— Propriétés générales, 53.
Alcool nonylique, 53.
— octylique, 53.
Alcools polyvalents, 170.
Alcool primaire, 59, 119.
— propargylique, 155.
Alcools (propriétés générales), 53.
— propyliques, 51, 53, 58.
Alcool secondaire, 52.
— stéarylique, 97.
— supérieurs, 54, 65.
— tertiaire, 52.
Alcools trivalents, 174.
Alcool vinylique, 154.
Alcoyle, 38, 80.
— amyle, 69.
— butyle, 69.
— éthyle, 69.
— méthyle, 69.
— propyle, 69.
Alcoylènes, 135.
Alcoyl-halogènes, 68, 70.
Alcoylphosphine, 88.
Aldéhydes, 119, 121, 126.
Aldéhyde acétique, 121, 132.
Aldéhydes-alcools, 234.
Aldéhyde-ammoniaque, 126.
Aldéhyde butyrique, 120.
— cinnamique, 401.
— crotonique, 129, 163.
— éthylique, 132.
— formique, 131.
— glycérique, 239.
— glycolique, 240.
— lévulique, 471.
— propargylique, 163.
— propionique, 121.
— protocatéchique, 438.
— salicylique, 438.
Aldéhydes substituées, 437.
Aldéhyde valérique, 121.
Aldohexoses, 249.
Aldol, 128.
Aldopentoses, 249.
Aldoses, 235.
Aldoximes, 125.
Alizarine, 494, 496.
Allantoïne, 330, 527.
Alloxane, 329.
Alloxantine, 329.
Allylène, 147.
Allylpyridine, 502.
Amides, 117.
Amidines, 119.
Amidol, 419.
Amidon, 265.
— de foie, 268.

Amidon de pomme de terre, 266.
Amidoximes, 119.
Amines, 79.
— secondaires, 365.
— tertiaires, 367.
Aminoacétaldéhyde, 271.
Aminoazobenzène, 381, 422.
Amidoguanidine, 328.
Aminophénol, 372, 419.
Aminothiophène, 512.
Ammoniaque, 93.
Amygdaline, 311.
Amyle, 69.
Amylène, 136, 139, 142.
Amyloïde, 269.
Amylopectine, 265.
Amylose, 265.
Analyse de l'azote d'après LASSAIGNE, 5.
— des composés organiques, 4.
— élémentaire, 6.
Anesthésie, 74.
Anhydrides, formation, 189.
Anhydride acétique, 110.
Anhydrides d'acides, 110.
Anhydride des acides bibasiques, 189.
— benzoïque, 385.
— camphorique, 469.
— carbonique, 319.
— glutarique, 189.
— phtalique, 434.
Anhydride pyromellique, 437.
— succinique, 189.
Anhydroformaldéhyde-aniline, 365.
Anilides, 364, 393.
Aniline, 365.
Anilines substituées, 397.
Anisylphénylcétone, 392.
Aniside, 393.
Anisol, 362.
Anneau benzénique, 482.
Anthocyanes, 285, 430.
Anthocyanidines, 430.
Anthracène, 490.
Anthrahydroquinone, 493.
Anthranol, 494.
Anthraquinone, 491.
Anthrone, 494.
Antialdoxime, 391.
Antimoine combiné à de l'alcoyle, 88.
Antipyrine, 514.
Apiine, 253.
Apiose, 253.
Appareils de BECKMANN, 17, 18, 19.
Appareil à chauffage de tubes scellés, 9.
— à chlorure de calcium, 7.
— à colonnes, 56.
— à déplacement, 525.
— — d'air, 13.
Appareil pour la distillation sous pression réduite, 22, 23.
— à potasse, 7.
Appareils à vide, 258.
Arabinose, 239, 241, 249.
Arabite, 177, 239.
Arginine, 303, 328.
Arsacétine, 420.
Arsenic combiné à de l'alcoyle, 89.
Arsénobenzène, 394.
Arsines, 89.
Arsinobenzène, 394.
Asparagine, 290.
Asperula odorata, 439.
Asphalte, 39.
Aspirine, 428.
Atome de carbone asymétrique, 63.
Atoxyle, 419.
Atropa belladona, 502.
Atropine, 527.
Azides, 119.
Azobenzène, 370, 394.
Azoïques, 369.
Azotate de diazobenzène, 375.
Azote, détermination de DUMAS, 8.
— — KJELDAHL, 8.
Azotites d'alcoyle, 85.
Azoxybenzène, 369, 372.
Azoxyphénétol, 369.

B

BAEYER (réactif de), 137.
Bain d'huile de WURTZ, 9.
BAKHUIS ROOZEBOOM, 228.
Ballon à distillation fractionnée, 22.
Bases, 66.
— aliphatiques, 525.
— ammoniums, 80, 84.
— arsoniums, 89.
Base colorante, 475.
Bases phosphoniums, 88.
— pyridiques, 351.
— pyrrolidiques, 525.
— quaternaires, 368.
BECKMANN (appareils de), 17, 18, 19.
— (transposition de), 125.
Benzalaniline, 364.
Benzaldéhyde, 253, 372, 387.
Benzaldéhyde-phénylhydrazone, 389.
Benzaldoxime, 391.
Benzalphénylhydroxylamine, 372.
Benzamide, 386.
Benzantialdoxime, 391.
Benzène, 342, 353, 354.
— chloré, 379.
— diazonium, 376.

Benzène bromé, 355.
— iodé, 355.
— monobromé, 356.
— monochloré, 356.
— monoiodé, 356.
Benzhydrol, 389.
Benzidine, 370.
Benzile, 481.
Benzimidoéther, 386.
Benzine de pétrole, 38.
Benzoïne, 481.
Benzonitrile, 383, 386.
Benzophénone, 368, 392, 473, 479.
Benzophénonoxime, 391.
Benzopinacone, 389.
Benzopurpurine, 486.
Benzoquinone, 416.
Benzosynaldoxime, 391.
Berthelot (loi de), 27.
— (synthèse de), 35.
Bétaïne, 288.
Beurre, 104.
— artificiel, 104.
Bioses, 235, 252.
Bisulfites, 123.
Biuret, 324.
— (réaction du), 297.
Blanc de baleine, 65.
— d'indigo, 522.
Bleu d'aniline, 478.
— d'indanthrane, 496.
— d'indigo, 521.
— de Prusse, 5.
Bloc Maquenne, 31.
Boeseken, 353.
Boissons alcooliques, 57.
Bornéol, 468.
Bougies de stéarine, 105.
Brométhylamine, 436.
Bromoforme, 167.
Bromonaphtaline, 485.
Bromure d'allyle, 153.
— d'amyle, 69.
— de butyle, 69.
— d'éthyle, 69.
— d'éthylène, 152, 170.
— de méthyle, 69.
— de propyle, 69.
— de triméthylène, 170, 171.
— de vinyle, 152, 153.
Brucine, 529.
Brun Bismarck, 424.
Butane, 36, 41.
Butylacétylène, 147.
Butylamine, 84.
Butylcarbinol secondaire, 52.
Butyle, 37, 69.
Butylène, 136, 201.
— monobromé, 143.
Butyrate d'éthyle, 112.
Butyrolactone, 207, 212.
Butyryle, 99.

C

Cadavérine, 180.
Caféine, 332, 528.
Camphane, 466, 470.
Camphoroquinone, 469.
Camphre, 468.
— artificiel, 467.
— de Bornéo, 468.
— du Japon, 468.
Caoutchouc, 320, 470, 471.
Caramel, 255.
Carane, 466.
Carbazol, 490, 530.
Carbinol, 52.
Carbone, 19.
— amorphe, 19.
— asymétrique (atome de), 63.
— (atome de), 46.
— (chaînes de), 46.
— divalent (atome de), 94.
— final, 46.
— (oxychlorure de), 319.
— trivalent (atome de), 479.
Carbonyle, 121.
Carbostyrile, 517.
Carboxyle, 59.
Carbure de calcium, 149, 317.
Carbylamines, 94.
Carius (méthode de), 9.
Carone, 467.
Carvacrol, 464.
Carvone, 464.
Carvoxime, 465.
Caséine, 298, 304.
Catalyseurs, 396.
Catéchine, 431.
Cellose, 269.
Celluloïde, 270.
Cellulose, 177, 268, 269.
Cétones, 59, 119, 134.
Cétones-alcools, 234.
Cétones-aldéhydes, 231.
— aromatiques, 389.
— mixtes, 122.
Cétonisation, 280.
Cétopentaméthylène, 339.
Cétoses, 235.
Cétoximes, 125.
Chauffage des substances ensemble, 20.
Chaîne latérale, 349.
Chaînes normales, 46.
— ramifiées, 46.
Chardonnet (procédé de), 271.

Chaux azotée, 317.
Chitine, 271.
Chitose, 271.
Chloracétol, 141.
Chloral, 233.
Chloraniline, 446.
Chlorhydrate de l'acétamide, 118.
— de pentaméthylènediamine, 500.
— de phénylhydrazine, 382.
Chlorobenzène, 355.
Chlorocaféine, 334.
Chloroforme, 74, 166.
Chlorophénol, 406.
Chloronitraniline, 446.
Chloronitrobenzène, 446.
Chlorophylle, 508, 510.
Chlorophyllines, 510.
Chlorure d'acétyle, 110.
Chlorures d'acides, 109.
Chlorure d'allyle, 153.
Chlorures d'amides, 118.
Chlorure d'amyle, 69.
— de benzènediazonium, 382.
— de benzoyle, 384, 385.
— de benzyle, 356, 396.
— de benzylidène, 387, 396, 402.
— de butyle, 69.
— de butyrile, 120.
— de cyanogène, 314.
— d'éthyle, 69.
— d'éthylène, 111, 170.
— d'éthylidène, 141.
— d'imide, 118.
— d'isatine, 519.
— de méthyle, 69.
— de méthylène, 167.
— de nitrobenzènediazonium, 377.
— d'oxalyle, 185.
— de phosphényle, 394.
— de phtalyle, 434.
— de picryle, 404.
— de propyle, 69.
— de propylène, 141.
— de propylidène, 141, 152.
— de vinyle, 153.
Choline, 180.
Chromophores, 421.
Chrysine, 430.
Chrysoïdine, 423.
Cinchonine, 225, 528.
Cinéol, 461.
Cire d'abeille, 65.
— minérale, 39.
Citral, 163.
Clupéine, 304.
Coagulation, 296, 300.
Cocaïne, 74, 528.
Codéine, 530.
Coefficient de partage, 28.
Coke, 351.
Colchicine, 531.
Collagènes, 300, 301.
Colle, 301.
— de soie, 301.
Collidines, 501.
Collodion, 173, 260.
Colloïdes, 284.
Colorants, 453.
— à la cuve, 499.
— azoïques, 421.
— substantifs, 422.
— végétaux, 429.
Colorant du sang, 508.
Combinaisons bisulfitiques, 123.
Composés alicycliques, 338.
— aliphatiques, 34, 35.
— amidés, 369.
— aminés polyvalents, 420.
— aminoazoïques, 381.
— antidiazoïques, 375.
— azoïques, 369.
— azoxyques, 369.
— cacodylés, 89, 103.
— cycliques, 34, 337.
— cyclobutaniques, 338.
— cyclopentaniques, 339.
— cyclopropaniques, 338.
— cycloparaffiniques supérieurs, 340.
— diazoaminés, 380.
— diazoniums, 360, 374.
— diazoïques, 374.
— homocycliques, 338.
— hydrazoïques, 369.
— hydro-aromatiques, 453.
— métalliques aromatiques, 394.
— monoaminés, 363.
— mononitrés, 356.
— nitrés, 85, 369.
— oxyazoïques, 381, 398.
— phosphorés et arsénié aromatiques, 393.
— polyméthyléniques, 146.
— racémiques, 227.
— renfermant un groupe nitro dans la chaîne latérale, 397.
— renfermant NH^2 dans la chaîne latérale, 400.
— renfermant une chaîne latérale non saturée, 401.
— sulfocyanés, 315.
— syndiazoïques, 374.
— tétrahydrogénés, 489.

Condensation, 129.
— du noyau benzénique avec des noyaux hétérocycliques, 515.
Conductibilité moléculaire, 108.
Conglomérat, 227.
Coniine, 503, 525.
Constante d'affinité, 197.
— de dissociation, 108.
— de vitesse, 116, 260.
Cornéine, 301.
Corps gras, 34, 35.
Cotarnine, 531.
Coton-poudre, 270.
Coumarine, 439.
Coupure autogène, 150.
Créatine, 328.
Créatinine, 329.
Cremor tartari, 218.
Crésol, 361.
Cristallisation, 29.
Cristaux liquides, 369.
— mixtes, 227.
— — pseudoracémiques, 227.
Cumène, 354.
Curarine, 529.
Cyamélide, 313.
Cyanamide, 316.
— d'argent, 317.
Cyanhydrine, 124, 205.
Cyanogène, 250.
Cyanures, 93, 311.
Cyanure d'argent, 94.
— de baryum, 312.
— d'éthyle, 92.
— de méthyle, 93.
— de potassium, 5, 312.
— de sodium, 5.
— de triméthylène, 180.
Cyclohexadiène, 346.
Cyclohexane, 455.
Cyclohexanedione, 455, 456.
Cyclohexane monochloré, 456.
Cyclohexanol, 456.
Cyclohexanone, 454, 457.
Cyclohexatriène, 345.
Cyclohexène, 345.
Cyclohexylène-amine, 316.
Cyclooctatétraène, 347.
Cycloparaffines, 146.
Cyclopentane, 340.
Cyclopentanone, 339.
Cymène, 354.
Cystéine, 304.
Cystine, 304.
Cytisine, 531.

D

Datura stramonium, 527.
Décane, 41.
Décylène, 136.
Dédoublement acidique, 274.
— cétonique, 274.
Degré d'acidité, 109.
Delépine, 126.
Dénaturation, 58.
Densité, 11.
— de vapeur, 12.
Depsides, 430.
Dérivés de l'acide carbonique, 306.
— des acides gras par modification du carboxyle, 109.
— alcoyl-halogénés, 68, 69.
— allylhalogénés, 153.
— allyliques, 153.
— amidés, 369.
— aminoazoïques, 381.
— antidiazoïques, 375.
— azoïques, 369.
— azoxyques, 369.
— benzéniques, 348.
— benzéniques substitués deux fois et davantage, 403.
— benzylhalogénés, 395.
— bi-substitués, 484.
— diazoaminés, 380.
— diazoïques, 374.
— dinitrés, 179.
— halogénes des acides, 200.
— halogénés des carbures saturés, éthers-sels, éthers-oxydes, 66.
— halogénés des carbures non saturés, 152.
— halogénés dans la chaîne latérale, 395.
— halogénés des homologues du méthane, 168.
— halogénés polyvalents du méthane, 165.
— iodosés, 356.
— iodylés, 356.
— magnésiumalcoyl-halogénés, 92.
— du menthane doublement non saturés, 463.
— du méthane, 35.
— monoaminés, 363.
— monohalogénés, 355.
— mononitrés, 356.
— nitrés, 85, 369.
— nitrohalogénés, 404.
— oxyazoïques, 381.

Dérivés polyhalogénés, 165, 403.
— polyméthyléniques, 146.
— polynitrés, 404.
— polyvalents contenant des groupes halogénés, hydroxylés, nitro ou amino, 178.
— du propargyle, 153.
— pyridiques, 525.
— du pyrone, 282.
— de la quinoléine, 517.
— syndiazoïques, 374.
Desmotropie, 279.
Désoxycaféine, 334.
Détermination absolue des positions dans les composés méta, 443.
Détermination absolue des positions dans les composés ortho, 442.
Détermination absolue des positions dans les composés para, 445.
Détermination absolue des positions dans les dérivés benzéniques tri- et polysubstitués, 446.
Détermination de l'abaissement du point de congélation, 17.
— de la densité de vapeur, 13.
— du point d'ébullition, 18, 31.
— du point de fusion, 30.
— des positions dans les composés aromatiques, 441.
Dextrines, 267.
Diacétonamine, 134.
Diacétyle, 231.
Diacétylpropane, 471.
Dialdéhydes, 229.
Dialdéhyde succinique, 230.
Diamant, 19.
Diamines aliphatiques, 180.
— aromatiques, 420.
Diaminoazobenzène, 423.
Diaminodioxyarsénobenzène, 420.
Diaminostilbène, 481.
Diamylène, 140.
Diastase, 56.
Diazoaminobenzène, 381.
Dibenzalcyclohexanone, 457.
Dibenzyle, 480.
Dibiphénylénéthène, 473.
Dibromobenzène, 442.
Dibromopropane, 170.
Dibromure brassidique, 204.
— érucique, 203.
Dicétones, 230.
Dicétopipérazine, 306.
Dichloracétal, 233.
Dichlorhydrine, 179, 228.
Diéthylcarbinol, 52.
Diéthylcétone, 122.
Diéthylsulfonediméthylméthane, 135.
Diffusion, 258.
Dihydronaphtaline, 488.
Di-isopropyle, 45.
Dilution (loi de), 108.
Diméthoxyphénanthrène, 498.
Diméthylacétylène, 149.
Diméthylallène, 151.
Diméthylamine, 84.
Diméthylaminoazobenzène, 381, 423.
Diméthylaniline, 367, 423.
Diméthylcétone, 121, 122, 134.
Diméthyldiéthylmercaptol, 135.
Diméthyléthylcarbinol, 52, 151.
Diméthyléthylène asymétrique, 136.
— symétrique, 136.
Diméthylheptane, 49.
Diméthylhexane, 49.
Diméthylmorphol, 498.
Diméthylpyridines, 501.
Diméthylpyrone, 284.
Diméthylsulfone-diméthylméthane, 135.
Diméthylthiophène, 511.
Dinaphtol, 486.
Dinitroéthane, 398.
Dinitrobenzène, 404.
Dinitrodiphényldiacétylène, 520.
Dinitronaphtol, 487.
Dinitrophénol, 405.
Dinitrostilbène, 481.
Dioxindol, 518.
Dioxyflavone, 430.
Dipentène, 464.
Diphényle, 472.
Diphénylamine, 365.
Diphényléthane, 472, 480.
Diphényléthylène, 481.
Diphénylènecétone, 473.
Diphénylméthane, 472.
Diphénylnitrosamine, 480.
Dippel (huile de), 499, 508.
Dispersion, 33.
Dissociation électrolytique, 107.
Distillation, 21.
— fractionnée, 22.
Distillation fractionnée (ballon à), 21, 22.
Distillation fractionnée (tubes à), 23, 24.
Distillation dans la vapeur d'eau, 25.
Disulfures, 77.
Division de la chimie organique, 34.
Dodécahydronaphtaline, 488.
Dodécane, 37, 41.
Dodécyle, 38.
Dosage de l'azote, d'après Dumas, 8.
— — — Kjeldahl, 8.
— de l'hydrogène, 6.

Dosage de l'urée, 324.
Double liaison, 137.
Dulcite, 177, 248, 412.
DUMAS (méthode de), 8.
Dynamite, 177.

E

Eau de brome, 95.
Eaux résiduelles dans la fabrication du gaz d'éclairage, 351.
Ebonite, 471.
Ecgonine, 528.
Eder (solution d'), 185.
Eicosane, 41.
EIJKMAN, 16.
Elastine, 300, 301.
Electrons de valence, 292.
Electro-réduction, 334, 371.
Elévation du point d'ébullition, 15, 16.
Emétique, 218.
Empois, 265.
Emulsine, 311.
Encre (fabrication), 429.
Enol, 280.
Enolisation, 280.
Entonnoir à décantation, 27.
Enzymes, 55, 225, 260.
Eosine, 435.
Epichlorhydrine, 179.
Epuisement, 27.
Equivalence des atomes d'hydrogène dans le benzène, 448.
Erythrite, 177, 412.
Esprit de bois, 54.
— de vin, 55.
Essence d'ail, 155.
— d'amandes amères, 387.
— de cumin, 354.
Essences éthérées, 454.
Essence d'eucalyptus, 354, 461.
Essences de fruits, 112.
— de moutarde, 316.
Essence de thym, 354.
— de Wintergreen, 407.
Ethane, 36, 41.
— hexachloré, 169.
— pentachloré, 169.
— perchloré, 170.
Ethers, 66, 72, 362.
Ether acétylacétique, 274.
Ethers acides de l'acide sulfurique, 71.
Ether bornylique, 264.
Ethers carboniques, 320.
— chlorés, 179.
— chlorocarbonique, 320.
Ethers chloroformiques, 320.
— composés, 67.
Ether cyanurique, 314, 318.
— diacétylsuccinique, 276.
— diazoacétique, 294.
— diéthylique, 72, 186.
— dihydrocollidinedicarbonique, 502.
— diméthylique, 185.
— éthylbenzoïque, 386.
— éthylène-lactique, 211.
— éthylglycolique, 260.
— éthylique, 72.
Ethérification, 111.
Ether isoamylacétique, 112.
— isoamyl-isovalérianique, 111.
— isobutylique, 211.
— isobutylpropionique bromé, 211.
— isocyanurique, 318.
Ethers isosulfocyaniques, 316.
Ether malonique (synthèse de l'), 187.
— méthyléthylmalonique, 187.
— méthylmalonique, 187.
— méthylnitrovanillique, 498.
Ethers mixtes, 67.
Ethers-oxydes, 67, 72, 362.
Ether de pétrole, 38.
— phénylique, 362.
— phénylsalicylique, 428.
— phloroglucinedicarbonique, 413.
— pyrrazolinetricarbonique, 514.
Ethers-sels, 67, 111.
— de l'acide carbonique, 320.
— des acides minéraux, 70.
Ether succinique, 454.
— succinylosuccinique, 454.
Ethers sulfocyaniques, 316.
— sulfurés, 77.
Ether sulfurique, 75.
Ethyle, 37, 69.
Ethylacétylène, 147.
Ethylamine, 84, 92.
Ethylbenzène, 354.
Ethylcarbylamine, 92, 93.
Ethyle halogéné, 67.
Ethylène, 136, 138.
Ethylidène-imine, 127.
Ethylmercaptan, 76, 135.
Etiophylline, 510.
Etioporphyrine, 510.
Eugénol, 438.
Euxanthone, 429.
Extraction des alcaloïdes des plantes, 525.

F

Fabrication d'encre, 429.
— du savon, 105.
Farine de pomme de terre, 266.
Fehling (liqueur de), 218.
Fermentation, 260.
— lactique, 208.
Ferricyanure de potassium, 318.
Ferrioxalate de potassium, 185.
Ferrocyanure de potassium, 313.
Ferrooxalate de potassium, 184.
Fibrinogène, 298.
Fibroïne, 301, 307.
Films photographiques, 271.
Filtration, 29.
Fischer, 303.
Fittig (synthèse de), 352.
Flavones, 429.
Fluoralcoyles, 70.
Fluorane, 435.
Fluorène, 473.
Fluorénone, 473.
Fluorescéine, 435.
Force vitale, 1.
Formaldéhyde, 131, 132.
Formaline, 132.
Formamide, 117.
Formation d'anhydrides, 189.
Formiates, 100.
Formol, 132.
Formose, 240.
Formule dans l'espace, 64.
Formules de projection, 217.
Formules de structure ou de constitution, 45.
Formyle, 99.
Fourrage comprimé, 208.
Fractionnements, 22.
Friedel et Crafts (synthèse de), 352.
Fromage, 208.
Fructosazone, 246.
Fructose, 243, 245, 249.
Fuchsine, 477.
Fulminate d'argent, 317.
— de mercure, 317.
Furfuramide, 506.
Furfurane, 338, 505.
Furfurol, 242, 506.
Furoïne, 506.
Fusel (huile de), 56, 289.

G

Galactose, 248.
Gaïacol, 410.
Gaultheria procumbens, 427.
Gaz d'éclairage, 350.
— des marais, 35.
Gélatine, 301.
— explosive, 177.
Gentianose, 257.
Gentobiose, 257.
Genuines, 295.
Géraniol, 163, 460.
Globulines, 298.
Glucosamine, 271.
Glucosazone, 243, 247.
Glucose, 243, 249, 412.
Glucosides, 239, 253, 255.
Glucosone, 247.
Glutamine, 290.
Glutine, 301.
Glycérides, 176.
Glycérine, 55, 174.
Glycérosazone, 239.
Glycérose, 239.
Glycocolle, 205, 288, 303, 305.
Glycogène, 268.
Glycolchlorhydrine, 138, 173.
Glycolide, 208.
Glycolose, 240.
Glycol propylénique, 205, 209.
Glycols, 171, 411.
Glycoprotéides, 298, 300.
Glycylalanine, 307.
Glycylglycine, 305.
Glyoxal, 229.
Gomme du cerisier, 241.
Goudron de houille, 350.
— de lignite, 39.
Graisses, 105.
— rances, 176.
Graphite, 19.
Grisou, 35.
Grignard et Barbier (méthode de), 91, 96.
Groupe de l'acide urique, 329.
— auxochrome, 422.
— caractéristique de l'osazone, 236.
— carbonyle, 121.
— carboxyle, 97.
— chromophore, 421.
Guanidine, 327.
Guanine, 299, 331.

H

Halochromie, 475.
Halogènes (recherche des), 5.
— (dosage des), 9.
Halogènehydrines, 179.
Hartley, 414.

Hélianthine, 419, 424.
Héliotropine, 440.
Hématine, 300.
Hémine, 300, 510.
Hémoglobine, 296, 298, 300.
Hémoglobine oxycarbonée, 300.
Héneicosane, 41.
Hentriacontane, 37, 41.
Heptane, 41, 63.
Heptylène, 136.
Hexacontane, 41.
Hexadécane, 41.
Hexaméthylbenzène, 149.
Hexaméthylènetétramine, 131.
Hexane, 36, 41.
Hexaoxybenzène, 415.
Hexaphénylléthane, 479.
Hexite, 235.
Hexobioses, 235.
Hexoses, 237, 242.
Hexotrioses, 235.
Hexylène, 136.
Histidine, 304, 305.
Homologues du benzène, 395.
— de la pyridine, 501.
Hordénine, 440, 528.
Huile animale, 499.
— d'anthracène, 351.
— carbolique, 351.
— de créosote, 351.
— de Dippel, 499, 508.
— de fusel, 56, 289.
— légère, 351.
— lourde, 351.
Humus, 248.
Hydrates de carbone, 234.
Hydrate de chloral, 233.
— de diazonium, 377.
— de terpine, 459, 460.
— syndiazoïque, 377.
Hydrazides d'acides, 119.
Hydrazines, 382.
Hydrazobenzène, 370.
Hydrazones, 126, 236.
Hydrobenzamide, 388.
Hydrobenzoïne, 481.
Hydrocarbures (action des halogènes sur les), 68.
— à deux doubles liaisons, 150.
— à triple liaison, 147.
— aliphatiques, 35.
— aromatiques, 350, 352.
— limites, 38.
— non saturés, 135.
— saturés, 35, 38.
Hydroquinone, 410.
Hydroxyde de benzènediazonium, 376.
— de mercure-phényle, 395.
Hydroxydes de sulfonium, 77.
Hydroxyde de tétraméthylammonium, 84.
Hydroxylamine, 125, 372.
Hypoxanthine, 299, 331.

I

Imidazol, 527.
Imidoéthers, 118.
Incrément, 146.
Indanthrène, 496.
Indican, 520.
Indice de réfraction, 33.
Indigo, 365, 520.
Indigofera leptostycha, 520.
Indigofera tinctoria, 520.
Indigoïdes, 522.
Indigotine, 521.
Indol, 518.
Indophénine (réaction de l'), 511.
Indoxyle, 520.
Inosite, 457.
Interversion, 243, 255.
— de Walden, 291.
Inuline, 245.
Invertase, 262.
Iodal, 167.
Iodobenzène, 356.
Iodoforme, 167.
— (réaction de l'), 168.
Iodométhylate de codéine, 531.
Iodosobenzène, 356.
Iodure d'allyle, 153.
— d'amyle, 63, 69.
— de benzyle, 356.
— de bornyle, 470.
— de butyle, 69.
— d'éthyle, 69.
— d'hexyle, 237.
— d'isopropyle, 45.
— de méthyle, 69.
— de méthylène, 168.
— de propyle, 45, 69, 142.
— de triméthylcarbinol, 142.
Iodures de sulfonium, 77.
Iodylobenzène, 356.
Ionone, 164.
Ions, 107.
Irone, 165.
Isatine, 518.
Isobutylcarbinol, 52, 62.
Isobutylène, 142.
Isocyanate de phényle, 397.
Isoeugénol, 438.
Isoleucine, 289.
Isomères possibles (nombre d'), 47.

Isomérie, 3, 42, 272.
— stéréochimique, 65.
Isonitriles, 92, 94.
Isonitrosocamphre, 468.
Isonitrosocétones, 231.
Isoprène, 150, 471.
Isopropylamine, 80.
Isopropylbenzène, 354.
Isopropylcarbinol, 52.
Isoquinoléine, 517.
Isourée, 323.
Isovaléraldéhydate d'ammoniaque, 289.
Isovalérianate d'isoamyle, 112.

J

Jaune d'aniline, 423.
— indien, 429.
— de Martius, 487.
— de naphtaline, 487.
— de résorcine, 424.
Julin (chlorure de), 403.
Jus épais, 258.

K

Kékulé, 483.
Kératine, 300.
Kérosène, 38.
Kjeldahl (méthode de), 8.

L

Lactalbumine, 298.
Lactames, 287.
Lactate de calcium, 208.
Lactide, 207.
Lactoglobuline, 298.
Lactones, 202, 211.
Lactose, 254.
Lait, 254.
— écrémé, 254.
Laques de garance, 495.
Lassaigne (méthode de), 5.
Lécithine, 181.
Lépidine, 529.
Leucine, 289, 303, 305.
Leucobase, 475.
Liaison dicarbonylée, 255.
— double, 140.
— monocarbonylée, 254.
— primaire, 46.
Liaison quaternaire, 46.
— secondaire, 46.
— tertiaire, 46.
— triple, 147.
Liebermann (réaction de), 366.
Liebig (réfrigérant de), 21.
Lignine, 268.
Ligroïne, 38.
Limonène, 463.
Liqueur de Fehling, 218.
— des Hollandais, 170.
— de Julin, 403.
— d'Ost, 219.
— de Schweitzer, 269.
Lister (pansement de), 361.
Loi de dilution, 108.
— des nombres atomiques pairs, 46.
Lumière, 419.
Lutéoline, 430.
Lutidine, 501.
Lysine, 290, 303.

M

Malonylurée, 331.
Malt, 56.
Maltase, 262.
Maltosazone, 253.
Maltose, 55, 253.
Mannéotétrose, 265.
Mannite, 178, 239, 247, 412.
Mannose, 239, 247, 249.
Matières albuminoïdes, 295.
— — coagulables, 298, 299, 305.
— colorantes, 476.
— muqueuses, 298, 300.
— protéiques, 295.
Mélanines, 439.
Mélasse, 259, 288.
Mélébiose, 264.
Mendelejeff, 57.
Menthane, 459.
Menthanol, 459.
Menthènes, 462.
Menthol, 459.
Menthone, 459.
Mercaptan, 75, 76.
Mercaptides, 76.
Mercure-phényle, 394.
Mésitylène, 350, 354, 443, 444.
Mésoxalylurée, 329.
Méta, 348.
Métachloronitrobenzène, 404.
Métadinitrobenzène, 404.
Métaldéhyde, 132.
Métanitraniline, 417, 418.

Métanitrotoluène, 357, 448.
Métaphénylènediamine, 420.
Métastyrolène, 401.
Métaxylène, 354.
Méthane, 35, 42.
— tétrachloré, 167.
Méthode de Carius, 9.
— de Dumas, 8.
— de Kjeldahl, 8.
— de Liebig, 9.
— de Sabatier et Senderens, 36.
— de Twitchell, 105.
— de Wilfarth, 8.
Méthoxylutidine, 285.
Méthoxyquinoléine, 529.
Méthylacétanilide, 366.
Méthylamine, 84.
Méthylaniline, 366.
Méthylcarbylamine, 93.
Méthylcétones, 148, 275.
Méthyle, 37, 69.
Méthylène, 138.
Méthyléthylamine, 80.
Méthyléthylcarbinol, 52.
Méthyléthylcétone, 134.
Méthylglucoside, 257.
Méthylglycocolle, 329.
Méthylheptane, 49.
Méthylhepténone, 164.
Méthylindol, 519.
Méthylisopropylbenzène, 354.
Méthylisopropylcarbinol, 52.
Méthylmorphiméthine, 531.
Méthylnaphtaline, 485.
Méthylnonylcétone, 275.
Méthylorange, 424.
Méthylpropylcarbinol, 52.
Méthylpropylcétone, 121.
Méthylpyridines, 501.
Méthylpyrrol, 509.
Méthylquinoléine, 529.
Méthylsuccinimide, 527.
Méthylthiophène, 511.
Meyer (appareil à déplacement d'air de), 13.
Michler (cétone de), 368.
Microplancton, 39.
Miel, 255.
Millon (réactif de), 297.
Monoformine, 176.
Mononitrophénol, 447.
Mononitrothiophène, 512.
Monotropie, 390.
Monoses, 235.
Mordançage, 422.
Morin, 430.
Morphine, 530.
Mucines, 298, 300.
Murexide, 330.
Muscarine, 271.
Musc artificiel, 406.
Mutarotation, 243.
Myogène, 298.
Myosine, 298.

N

Naphtaline, 442, 482, 488.
— bromée, 485.
— chlorée, 485.
Naphte, 38.
Naphtènes, 453.
Naphtol, 483, 486.
Naphtoquinone, 487, 488.
Naphtylamine, 486.
Narcose, 74.
Narcotine, 531.
Nature du catalyseur, 450.
Neurine, 154.
Nicotine, 525.
Nitramide, 326.
Nitramines, 366.
Nitraniline, 405, 417.
Nitration, 177.
Nitriles, 92, 94.
Nitrilglycoside phénylglycolique, 311.
Nitroacétone, 398.
Nitrobenzaldéhyde, 437.
Nitrobenzène, 357, 394.
Nitrodiméthylaniline, 368.
Nitroéthane, 86.
Nitroglycérine, 177.
Nitroguanidine, 328.
Nitromésidine, 444.
Nitrométhane, 86.
Nitronaphtaline, 442, 485.
Nitroparaffines, 86, 398.
Nitrophénols, 361, 398, 405, 407.
Nitrophénylnitrométhane, 397.
Nitrosamines, 82, 366, 398.
Nitrosobenzène, 372.
Nitrosochlorure de limonène, 465.
Nitrosodiméthylaniline, 367.
Nitrosophénol, 368, 490.
Nitrostyrolène, 401.
Nitrothiophène, 512.
Nitrotoluène, 357, 448.
Nitrouréthane, 326.
Noir d'aniline, 421.
Noix vomique, 529.
Nombres atomiques pairs, 46.
Nonane, 41.
Nonylène, 136.
Nornarcotine, 531.
Noyaux benzéniques reliés par du carbone, 471.
Nucléines, 296.

Nucléoalbumines, 298, 299.
Nucléoprotéides, 298, 299.
Nux vomica, 529.

O

Octane, 37, 41, 49.
Octylamine, 84.
Octylène, 136.
Oléfines (tableau des), 136.
Oleum cinae, 461.
Opérations chimiques, 20.
Opium, 530.
Orcine, 411.
Ornithine, 291, 303, 328, 436.
Ortho, 348.
Orthochloronitrobenzène, 404.
Orthoéthers, 97. 171.
Orthoformiate d'éthyle, 166.
Orthonitraniline, 417, 418.
Orthonitrotoluène, 357, 448.
Orthoxylène, 354.
Osazone, 236.
Osones, 247.
Ouate, 269.
Oxalates de fer, 184.
Oxalylurée, 329.
Oxamide, 185.
Oxanthrone, 493.
Oximes, 125.
— aromatiques, 391.
Oxindol, 518.
Oxoniums (sels), 285.
Oxyacétate thiophènedimercurique, 511.
Oxyacide, 124, 205, 427.
Oxyacides polybasiques, 228.
Oxyalcoyle, 377.
Oxyaldéhydes, 437.
Oxyanthraquinone, 492.
Oxyazobenzène, 369, 381.
Oxyazoïques, 381.
Oxycellulose, 270.
Oxychlorure de carbone, 166.
Oxyde de carbone-potassium, 415.
— de cacodyle, 90.
— d'éthylène, 173.
— de trialcoylphosphine, 89.
— de triéthylphosphine, 88.
Oxyéthylamine, 436.
Oxygène actif, 388.
— tétravalent, 284.
Oxyhémoglobine, 300.
Oxyméthylène, 131.
Oxyméthylfurfurol, 276, 507.
Oxynitriles, 124.
Oxyproline, 303.
Oxysulfure de carbone, 315, 321.
Ozokérite, 39.
Ozonides, 230.

P

Palmitate de mélissyle, 112.
Papaver somniferum, 530.
Papier, 269.
— parchemin, 270.
Para, 348.
Paraaminophénol, 416, 419.
Parachloronitrobenzène, 404.
Paracyanogène, 309.
Paraffines, 38, 39.
Paraiodaniline, 419.
Paraldéhyde, 128, 133.
Paraleucaniline, 476.
Paranitraniline, 417, 418.
Paranitrotoluène, 357.
Paraphénylènediamine, 420.
Pararosaniline, 476.
Paraxylène, 354.
Penicillium glaucum, 299.
Pentaméthylamidobenzène, 367.
Pentaméthylène, 146, 339.
Pentaméthylènediamine, 180, 290.
Pentane, 36, 41.
Pentatriacontane, 41.
Pentite, 235.
Pentosanes, 241.
Pentoses, 241.
Peptones, 298, 299.
Péri, 484.
Perkin (réaction de), 460.
Petit-lait, 254.
Pétrole, 38, 39.
Phénacétine, 419.
Phénanthrène, 482, 497.
Phénanthrènequinone, 497.
Phénétol, 363.
Phénolphtaléine, 434, 475.
Phénols, 359, 361.
— divalents, 409.
— halogénés, 406.
— monovalents, 359.
— polyvalents, 409.
Phénols substitués, 323.
Phénylacétylène, 401.
Phénylalanine, 303.
Phénylamine, 394.
Phénylchloroforme, 396.
Phényldiméthylpyrazolone, 514
Phénylènediamine, 420, 445.
Phénylhydrazine, 125, 236, 382.
Phénylhydrazones, 126.
Phénylhydroxylamine, 372.
Phénylméthylhydrazine, 382.

Phénylméthylpyrazolone, 514.
Phénylnitrométhane, 397.
Phénylphosphine, 394.
Phloroglucine, 412.
Phosgène, 319.
Phosphines, 88.
Phosphinobenzène, 393.
Phosphobenzène, 394.
Phtaléines, 434.
Phtalimide, 433, 435.
Phtalimide-potassium, 436.
Picoline, 501.
Picramide, 404, 418.
Picrates, 408.
Pierre de miel, 437.
Pimélate de chaux, 454.
Pinacoline, 172.
Pinacone, 172.
Pinane, 466.
Pinène, 467.
Pipéridine, 180, 500, 503.
Pipérine, 503.
Pipéronal, 439.
Pipéronylacroléine, 440.
Plan de polarisation (rotation du), 32.
Poids moléculaire (détermination), 12.
— spécifique, 31.
Point de fusion, 30.
— d'ébullition (détermination), 18, 31.
— — (élévation du), 15, 17.
Poix, 351.
Polarimètre, 32.
Polymérisation, 128.
Polyoses, 235, 264, 265.
Polypeptides, 305.
Polyterpènes, 470.
Position méta, 348.
— ortho, 348.
— para, 348.
— péri, 484.
Poudre sans fumée, 270.
Pourpre antique, 523.
Pouvoir rotatoire spécifique, 33.
Pression osmotique, 14.
Procédé de Chardonnet, 271.
Produits d'addition de la naphtaline, 488.
Proline, 305.
Propane, 36, 41.
— dibromé, 170.
Propargyle (dérivés), 153.
Propionitrile, 93.
Propionyle, 99.
Propriétés des composés isomères, 48.
— physiques, 40.
Propylamine, 80.
Propylcarbinol, 52.
Propyle, 37, 69.
Propylène, 136, 141, 175.
— chloré, 141, 152.
Propylidène chloré, 141, 152.
Propylpipéridine, 503.
Protéides, 298, 299.
Prussiate jaune, 313.
Pseudoacides, 397.
Pseudobases, 476.
Pseudoionone, 164.
Pseudonitrols, 87.
Pseudoracémie, 227.
Ptomaïnes, 180.
Pulégone, 463.
Purine, 333, 528.
Purone, 335.
Purpurine, 496.
Putrescine, 180.
Pycnomètre, 31.
Pyrazol, 295, 513.
Pyrazoline, 514.
Pyrazolone, 398, 514.
Pyridine, 499, 523.
Pyrocatéchine, 409.
Pyrogallol, 411, 428.
Pyrone, 282.
Pyrrol, 508.
Pyrrolidine, 510, 525.
Pyrroline, 510.
Pyrrol-potassium, 509.

Q

Quinhydrone, 416.
Quinine, 528.
Quinite, 456.
Quinoléine, 515.
Quinone, 410, 416.
Quinonediimine, 421.
Quinonedioxime, 417.
Quinonemonoxime, 417.
Quinonoxime, 409.
Quinovine, 528.
Quinoxaline, 420.

R

Racémate de sodium-ammonium, 223.
Racémie, 220, 223, 227, 228.
Radical, 37.
Radicaux alcooliques combinés à l'azote, 79.
Radicaux alcooliques combinés aux éléments du groupe du carbone, 90.
Radicaux alcooliques combinés aux métaux, 91.

Radicaux alcooliques combinés au phosphore, à l'arsenic, à l'antimoine et au bismuth, 88.
Radicaux alcooliques combinés au soufre, 75.
Raffinose, 264.
Réactif de Millon, 297.
— de Schweitzer, 271.
Réactifs généraux des alcaloïdes, 524.
Réaction des aldéhydes, 130.
Réaction du biuret, 297.
— cyanhydrique, 205.
— de diffusion, 258.
— élaïdique, 160.
— de l'indophénine, 511.
— de l'iodoforme, 168.
— de Perkin, 402, 439.
Réactions réversibles, 113.
Réaction (vitesse de), 115.
— de Wurtz, 37.
— xanthoprotéique, 297.
Recristallisation, 30.
Réfraction atomique, 145.
— moléculaire, 33.
Réfrigérants, 20.
Réfrigérant à air, 20.
— de Liebig, 20, 21.
— à reflux, 21.
Règle de la constance du type de substitution, 450.
Régularité dans la formation des dérivés benzéniques, 449.
Résine d'aldéhyde, 128.
— de benjoin, 384.
Résorcine, 410.
— tribromée, 410.
Résorcine-phtaléine, 435.
Rodinal, 419.
Rosaniline, 474, 477.
Rouge Congo, 486.
— de pyrrol, 508.
— de quinquina, 528.
— turc, 495.

S

Sabatier et Senderens, 122.
Saccharates, 239, 258.
Saccharification, 56.
Saccharine, 426.
Saccharose, 255.
Salage, 106, 241.
Salicine, 427.
Saligénine, 427.
Salipyrine, 514.
Salmine, 304.
Salol, 428.
Salvarsane, 420.
Spectres d'absorption, 414.
Saponification, 115.
Sapropelium, 39.
Sarcosine, 329.
Saumure de harengs, 84.
Savon, 105.
— (fabrication du), 105.
Savons à grains, 106.
Savon à la potasse, 105.
— à la soude, 106.
— vert, 105.
Scatol, 519.
Schutzemberger, 302, 303.
Sel d'ammonium, 285.
Sels de diazonium, 374.
Sel d'oseille, 184.
Sels d'oxonium, 285.
Semicarbazides, 325.
Semicarbazones, 325.
Senderens, 122.
Séricoïne, 307.
Séries homologues, 40.
Série oléique, 156.
Sérine, 301.
Sérizine, 301.
Serpents de Pharaon, 316.
Sérumalbumine, 296, 298.
Sérumglobuline, 298.
Silicoheptane, 91.
Skraup (synthèse de), 515, 516.
Sodium-alcoyle, 91.
Soie, 301.
— artificielle, 271.
— (colle de), 301.
Solution d'Eder, 185.
Sorbite, 243, 412.
Soubresauts, 22.
Soudure autogène, 150.
Sous-oxyde de carbone, 188.
Spectres d'absorption, 414.
Spongine, 301.
Stéarate de sodium, 97.
Stéréoisomérie, 65.
Stilbène, 497.
Storax, 401.
Structure, 42, 45.
Strychnine, 529.
Strychnos nux vomica, 529.
Styrolène, 401.
Subérone, 528.
Substance énantiotrope, 391.
— monotrope, 391.
Substitution, 36.
Succinimide, 189.
Suc de levure, 261.
Sucre de bois, 241.
— de canne, 255, 258, 259.
— de gélatine, 288.
— interverti, 243, 255.

Sucre de lait, 254.
— de malt, 211.
— de plomb, 103.
— de raisin, 243.
Sulfamides, 359.
Sulfate d'éthyle, 70.
— de diméthyle, 71.
— d'hydrazine, 295.
Sulfhydrates d'alcoyle, 76.
Sulfite acide de sodium, 123.
Sulfochlorures, 78, 359.
— aromatiques, 359.
Sulfocyanate d'argent, 315.
— de mercure, 316.
— de potassium, 315.
Sulfocyanures, 315.
Sulfocyanure d'allyle, 316.
— ferrique, 315.
Sulfonal, 135.
Sulfones, 77.
Sulfoxydes, 77.
Sulfure d'allyle, 155.
— de carbone, 320.
Suprarénine, 440.
Syndiazoïques, 374.
Syndiazotates, 377.
Synthèse de Berthelot, 35.
— Fittig, 352.
— Friedel et Crafts, 352.
Synthèse de Skraup, 515, 516.
— Wœhler, 323.
— Wurtz, 352.
Syntonine, 297.
Système conjugué de Thiele, 151.

T

Tanacétone, 450.
Tanin, 429, 431.
Tannage, 436.
Tartrates, 218, 224.
Tartre, 218.
Tautomérie, 379.
Terpènes, 453, 458.
— polycycliques, 465.
Terpine, 459.
Terpinéol, 462.
Terpinolène, 463.
Tétraanisylhydrazine, 480.
Tétrachlorétane, 170.
Tétrachlorométhane, 169.
Tétrachlorure de carbone, 167, 321.
Tétraéthyle-carbone, 90.
— silicium, 90.
Tétralécane, 41.
Tétra (-p-diméthylamino-) tétraphénylhydrazine, 480.
Tétrahydronaphtylamine, 488.
Tétraméthylbutane, 49.
Tétraméthyldiaminotriphénylméthane, 474.
Tétraméthylène, 338.
Tétraméthylènediamine, 180.
Tétraoxalates, 184.
Tétraoxyflavone, 430.
Tétraphénylhydrazine, 480.
Tétronal, 135.
Tétroses, 241, 265.
Thé, 432.
Thébaïne, 530.
Théïne, 332.
Théobromine, 332, 528.
Théorie de tension, 145.
Thiele (système conjugué de), 151
Thioacides, 117.
Thioalcools, 76.
Thioéthers, 77.
Thioindigo, 523.
Thiophène, 510.
Thiophénine, 512.
Thiophénol, 359.
Thiotolène, 510.
Thiourée, 326.
Thioxène, 510.
Thuyone, 470.
Thymol, 362, 459.
Toile, 268, 269.
Tolane, 481.
Toluidine, 365.
Toluène, 354.
Toluènes halogénés, 394.
Tolylphénylcétone, 372.
Tonkinol, 406.
Tournesol, 411.
Transposition de Beckmann, 111
— sémidinique, 370.
Triacétonamine, 134.
Trialcoylphosphine, 88.
Triamidotriphénylcarbinol, 477
Triamylène, 140.
Tribromaniline, 364.
Tribombydrine, 155, 174, 199.
Tribromophénol, 361.
Tribromorésorcine, 410.
Tricétohexaméthylène, 413.
Trichlorhydrine, 175.
Trichloracétal, 233.
Trichloracétaldéhyde, 233.
Trichloréthylène, 170.
Tricyanhydrine, 199.
Triéicosane, 41.
Triéthylamine, 82.
Triglycérides, 176.
Triméthylamine, 80, 84.
Triméthyléthylène, 151.
Triméthylbenzène, 443.
Triméthylcarbinol, 52, 115, 124.

Triméthylène, 338.
Triméthyléneglycol, 171.
Triméthylpyridine, 501.
Trinitrobenzène, 405, 447.
Trinitrobutylxylène, 406.
Trinitrophénol, 386.
Trional, 135.
Trioses, 235, 240, 264.
Triphénylamine, 367.
Triphénylcarbinol, 474.
Triphényléthane, 479.
Triphénylméthane, 474.
Triphénylméthyle, 479, 480.
Tristéarine, 176.
Thrithiocarbonates, 321.
Trithiométhylène, 316.
Tropéolines, 424.
Tropidine, 528.
Tropine, 527.
Trotyle, 405.
Trouton (loi de), 54.
Tryptophane, 303, 519.
Tube à boules, 7.
Tubes scellés (appareil à chauffage des), 9.
Tyramine, 440, 528.
Tyrosinase, 439.
Tyrosine, 303, 305, 438.

U

Undécane, 41.
Undécylène, 136.
Urée, 1, 320, 322.
Uréides, 329.
Uréthanes, 325.
Urine des chevaux, 288, 384.
Urotropine, 131.

V

Valence, 20.
Valéryle, 99.
Vanilline, 438.
Vaseline, 38.
Vératrol, 410.
Vert leucomalachite, 474.
— malachite, 474.
Vésuvine, 424.
Vicianose, 253.
Vinaigre, 101.
— de bois, 101.
— de plomb, 103.
Vinasse, 56.
Violet cristallisé, 476.
Violet méthyle, 478.
Viscose, 271.
Viscosité, 102.
Vitelline, 298.
Vitesse de réaction, 115.
Vulcanisation, 320.

W

Walker et Hambly, 323.
Wilfarth (méthode de), 8.
Williamson (synthèse de), 72.
Wœhler — 323.
Wurtz (réaction de), 37.
— (synthèse de), 352.

X

Xanthine, 299, 331, 528.
Xanthones, 429.
Xylène, 352, 354, 445.
Xylidines, 365.
Xylite, 177, 239.
Xylose, 239, 241, 249.

Z

Zinc-alcoyle, 91.
— éthyle, 91.
— méthyle, 91.
— propyle, 91.
Zymase, 55, 261.

Paris. — Imp. Paul Dupont (Cl.). — 589.7.19.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 061967102